

**Untersuchung von strukturellen und
dielektrischen Eigenschaften
wässriger Lösungsmittelmischungen
mittels
Molekulardynamiksimulationen**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Andreas Kopf aus Regensburg
2010

Promotionsgesuch eingereicht am 5. Februar 2010
Tag des Kolloquiums 15. März 2010
Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Hartmut Krienke
Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Hubert Motschmann
Prof. Dr. Hartmut Krienke
Prof. Dr. Georg Schmeer
Prof. Dr. Ruth Gschwind

MEINEM VATER

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methoden	3
2.1	Das Modell	3
2.2	Molekulardynamiksimulation	5
2.2.1	Der Verlet-Algorithmus	6
2.2.2	Der SHAKE-Algorithmus	6
2.2.3	Die Ewald-Summe	8
2.3	Die Auswertung der Trajektorie	9
2.3.1	Radiale Paarverteilungsfunktion	9
2.3.2	Der Streuquerschnitt	12
2.3.3	Andere Größen	13
2.3.4	Die Dielektrizitätskonstante	15
2.3.5	Verwendete Programme	17
3	Formamid-Wasser-Mischungen	19
3.1	Einführung	19
3.1.1	Über das Formamid	19
3.1.2	Über die Mischungen mit Wasser	24
3.1.3	Fragestellung	26
3.2	Simulationsdetails	27
3.3	Struktur des reinen Formamid	27
3.3.1	Radiale Paarverteilungsfunktionen	27
3.3.2	Paarenergieverteilungen	33
3.3.3	Wasserstoffbrückennetzwerk	37
3.3.4	Winkelverteilungen	45
3.3.5	Die Dielektrizitätskonstante	56
3.3.6	Vergleich mit Neutronenstreuung	57
3.3.7	Schlussfolgerungen	58
3.4	Struktur der wässrigen Mischungen	61
3.4.1	Radiale Paarverteilungsfunktionen	61
3.4.2	Paarenergieverteilungen	73
3.4.3	Winkelverteilungen	78
3.4.4	Wasserstoffbrückennetzwerk	97
3.4.5	Die Dielektrizitätskonstante	103
3.4.6	Schlussfolgerungen	106

Inhaltsverzeichnis

4	1,4-Dioxan-Wasser-Mischungen	109
4.1	Einführung	109
4.2	Simulationsdetails	111
4.3	Ergebnisse	112
4.3.1	Vergleich mit dem System Aceton-Wasser	117
4.4	Schlussfolgerungen	119
5	Zusammenfassung	123
A	Technische Daten	125
A.1	Boxlängen	125
A.2	Modelle	126
A.2.1	Wasser	126
A.2.2	Formamid	127
A.2.3	1,4-Dioxan	128
A.2.4	Aceton	130

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bezeichnungen der verwendeten Vektoren am Beispiel zweier heteronuklearer diatomiger Moleküle.	4
2.2	Erläuterung zur Bildung von Doppelpeaks bei Paarverteilungen. . .	11
3.1	Repräsentation des Formamidmoleküls.	20
3.2	Schematische Darstellungen der beiden diskutierten Strukturen im flüssigen Formamid.	22
3.3	Paarverteilungsfunktionen zwischen Sauerstoff und Amidwasserstoff im reinen Formamid.	29
3.4	Paarverteilungsfunktionen zwischen Stickstoff und Amidwasserstoff im reinen Formamid.	30
3.5	Räumliche Verteilung der <i>trans</i> - (links) und der <i>cis</i> -Amidwasserstoffe (rechts) um den Stickstoff im reinen Formamid.	31
3.6	Die Paarverteilungsfunktionen zwischen dem Formylwasserstoff und dem Sauer- bzw. Stickstoff im reinen Formamid mit dem Cordeiro-Modell.	32
3.7	Räumliche Verteilung des Sauerstoffs um den Kohlenstoff für beide Modelle im reinen Formamid.	34
3.8	Paarenergieverteilung im reinen Formamid für beide Modelle. . . .	35
3.9	Paarenergieverteilung zu den vier nächsten Nachbarn für das Cordeiro-Modell.	36
3.10	Verteilung der Anzahl H-Brücken pro Molekül im reinen Formamid für beide Modelle und Kriterien.	38
3.11	Verteilung der Clustergröße im reinen Formamid.	40
3.12	Paarenergieverteilung für beide Modelle, wenn der O–H _N -Abstand niedriger oder gleich 2,72 Å ist und zusätzlich wenn der Winkel ϑ maximal 30° beträgt.	42
3.13	Paarenergieverteilungen für Molekülpaare, deren Abstand vom O-Site jeweils entweder zum <i>cis</i> - oder zum <i>trans</i> -Wasserstoff maximal 2,72 Å beträgt.	43
3.14	Paarenergieverteilung für reines SPC/E-Wasser, wenn der O–H-Abstand niedriger oder gleich 2,43 Å ist und wenn zusätzlich der Winkel $\vartheta \leq 30^\circ$ ist.	44
3.15	Relative Häufigkeit der Winkel für Molekülpaare, deren OH-Abstand maximal 2,72 Å beträgt.	46
3.16	Verteilung des Winkels ϑ für <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Wasserstoffbrücken im reinen Formamid.	48

Abbildungsverzeichnis

3.17	Verteilung des Winkels φ für <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Wasserstoffbrücken im reinen Formamid.	50
3.18	Verteilung des Winkels ψ für <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Wasserstoffbrücken im reinen Formamid.	51
3.19	Verteilung des Winkels γ für <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Wasserstoffbrücken im reinen Formamid.	52
3.20	Verteilung des Massenschwerpunkts in Abhängigkeit der Paarenergie im reinen Formamid.	54
3.21	Schema eines linearen Formamiddimers.	55
3.22	Beispiele für Molekülpaare, die über den <i>trans</i> - bzw. <i>cis</i> -Wasserstoff gebunden sind.	55
3.23	Verteilung von γ in Abhängigkeit des Massenschwerpunkt Abstandes ohne die Einschränkung auf einen maximalen OH-Abstand.	56
3.24	Vergleich der berechneten und gemessenen Kurven für den Streuquerschnitt der Neutronenstreuung von reinem Formamid.	58
3.25	Paarverteilungsfunktionen von H_W zu beiden Sauerstoffen im System für beide Modelle.	62
3.26	Paarverteilungsfunktionen für $x_{FA} = 0,7$ zwischen Amidwasserstoff und Wassersauerstoff und zwischen den Schwerpunkten.	63
3.27	Positionen der ersten Minima in den H_W -O-Paarverteilungsfunktionen und die entsprechenden Koordinationszahlen.	64
3.28	Paarverteilungsfunktionen zwischen den beiden Amidwasserstoffen und den beiden Sauerstoffen von Formamid und Wasser für das Cordeiro-Modell.	66
3.29	Positionen des ersten und zweiten Maximums und des ersten Minimums in den Paarverteilungsfunktionen der Amidwasserstoffe zu den Sauerstoffen der beiden Komponenten (Cordeiro-Modell).	67
3.30	Die ersten und zweiten Koordinationszahlen aus den Amidwasserstoff/Sauerstoff-Paarverteilungen (Cordeiro-Modell).	67
3.31	Die Paarverteilungsfunktionen zwischen dem Formylwasserstoff und den Sauerstoffen von Wasser und Formamid für alle Mischungen mit dem Cordeiro-Modell.	68
3.32	Die Positionen der Extrema der Paarverteilungsfunktionen zwischen dem Formylwasserstoff und den Sauerstoffen von Wasser und Formamid für alle Mischungen mit dem Cordeiro-Modell.	69
3.33	Räumliche Paarverteilung der Sauerstoffe um den Kohlenstoff in der ersten Solvathülle. (Cordeiro-Modell)	70
3.34	Räumliche Paarverteilung der Sauerstoffe um den Kohlenstoff in der ersten Solvathülle. (OPLS-Modell)	71
3.35	Räumliche Paarverteilung der Sauerstoffe um den Kohlenstoff in der zweiten Solvathülle. (Cordeiro-Modell)	72
3.36	Paarenergieverteilung für Formamidmolekülpaare, deren Bindung über $O_{FA}-H_{N_{trans}}$ bzw. $O_{FA}-H_{N_{cis}}$ kürzer als $2,72 \text{ \AA}$ ist.	73

3.37 Paarenergieverteilung für Molekülpaare aus Wasser und Formamid, deren Abstand zwischen $O_{FA}-H_W$ bzw. $O_W-H_{N_{cis}}$ kürzer als 2,52 Å ist.	74
3.38 Paarenergieverteilung für Molekülpaare, deren Abstand zwischen O_W-H_W bzw. $O_W-H_{N_{trans}}$ kürzer als 2,43 Å bzw. 2,52 Å ist.	75
3.39 Die Anteile η und ζ für beide Modelle und $O_{FA}-H_W$, $O_W-H_{N_{cis}}$ sowie $O_{FA}-H_{N_{cis}}$	76
3.40 Die Anteile ξ für beide Modelle und alle Donor-Akzeptor-Kombinationen in der Mischung.	77
3.41 Winkelverteilung von ϑ für O_W-H_W in den Formamid-Wasser-Mischungen.	79
3.42 Winkelverteilung von ϑ für $O_W-H_{N_{trans}}$ in den Formamid-Wasser-Mischungen.	80
3.43 Winkelverteilung von ϑ für $O_W-H_{N_{cis}}$ in den Formamid-Wasser-Mischungen.	82
3.44 Winkelverteilung von ϑ für $O_{FA}-H_W$ in den Formamid-Wasser-Mischungen.	83
3.45 Winkelverteilung von ϑ für $O_{FA}-H_{N_{cis}}$ in den Formamid-Wasser-Mischungen.	84
3.46 Winkelverteilung von ϑ für $O_{FA}-H_{N_{trans}}$ in den Formamid-Wasser-Mischungen.	85
3.47 Winkelverteilung von ψ für $O_{FA}-H_W$ mit $x_{FA} = 0,5$	86
3.48 Winkelverteilung von ψ für $O_{FA}-H_{N_{cis}}$ mit $x_{FA} = 0,5$	86
3.49 Maßstabsgetreue schematische Darstellung einer Ringdimeranordnung zwischen einem Wasser- und einem Formamidmolekül.	87
3.50 Winkelverteilung von ψ für $O_{FA}-H_{N_{cis}}$ und $O_{FA}-H_{N_{trans}}$ mit $x_{FA} = 0,5$	88
3.51 Winkelverteilung von ψ für O_W-H_W und $O_W-H_{N_{trans}}$ mit $x_{FA} = 0,5$	88
3.52 Winkelverteilung von γ für alle H-Brücken-Kombinationen bei $x_{FA} = 0,5$	90
3.53 Verteilung des Massenschwerpunktsabstands in Abhängigkeit von der Paarwechselwirkungsenergie.	92
3.54 Winkelverteilung von γ zwischen zwei Formamidmolekülen in Abhängigkeit des Schwerpunktsabstands bei allen Konzentrationen.	93
3.55 Der Durchschnittswert des Winkels γ zwischen zwei Formamidmolekülen in Abhängigkeit vom Schwerpunktsabstand.	94
3.56 Winkelverteilung von γ zwischen einem Wasser- und einem Formamidmolekül in Abhängigkeit des Schwerpunktsabstands bei allen Konzentrationen.	95
3.57 Der Durchschnittswert des Winkels γ zwischen einem Formamid- und einem Wassermolekül in Abhängigkeit vom Schwerpunktsabstand.	96
3.58 Winkelverteilung von γ zwischen zwei Wassermolekülen in Abhängigkeit des Schwerpunktsabstands bei allen Konzentrationen.	96

Abbildungsverzeichnis

3.59	Der Durchschnittswert des Winkels γ zwischen zwei Wassermolekülen in Abhängigkeit vom Schwerpunktsabstand.	97
3.60	Die durchschnittliche Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül in Abhängigkeit der Spezies und der Konzentration. . . .	99
3.61	Die durchschnittliche Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül nach Site-Site-Kombinationen unterschieden.	100
3.62	Verteilung der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül.	101
3.63	Mittlere Anzahl der Ringdimere pro Molekül in Abhängigkeit der Konzentration.	102
3.64	Quotient aus der tatsächlichen mittleren Anzahl der Ringdimere und der Abschätzung über η	103
3.65	Verteilung der Clustergröße für beide Modelle und alle Konzentrationen.	104
3.66	Die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit der Konzentration. .	105
3.67	Die Dielektrizitätskonstante für jede einzelne Konfiguration bei $x_{\text{FA}} = 0,7$ berechnet.	106
4.1	Die Paarverteilungskurven zwischen dem Wasserstoff und dem Sauerstoff des Wassers in den 1,4-Dioxan-Mischungen.	113
4.2	Schnappschuss der letzten Konfiguration der Simulationen bei der niedrigsten und höchsten 1,4-Dioxankonzentration.	114
4.3	Vier Schnappschüsse über die Simulationsdauer verteilt aufgenommen.	115
4.4	Zwei Schnappschüsse der 1:1-Mischung gegen Ende der Simulation.	116
4.5	Schnappschuss der letzten Konfiguration der Simulation von 1,4-Dioxan mit Wasser. (Remerie-Modell)	116
4.6	Schnappschuss der letzten Konfiguration der Simulation von reinem 1,4-Dioxan. (Remerie-Modell)	117
4.7	Die Paarverteilungsfunktionen zwischen dem Sauerstoff und dem Wasserstoff des Wassers in der 1:1-Aceton-Wasser-Mischung mit den beiden verwendeten Modellen.	119
4.8	Schnappschüsse nach 1 ns für eine 1:1-Aceton-Wasser-Mischung mit zwei verschiedenen Modellen.	120
A.1	Geometrie des Wassermodells.	126
A.2	Geometrie der Formamidmodelle.	127
A.3	Geometrie der 1,4-Dioxanmodelle.	128
A.4	Drei mögliche Konformationen des 1,4-Dioxans.	129
A.5	Geometrie der Acetonmodelle.	130

Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht über die experimentellen Arbeiten zur Struktur von flüssigem Formamid.	21
3.2	Positionen der Peaks der Paarverteilungskurven und die Koordinationszahlen im reinen Formamid für Sauerstoff zu Amidwasserstoff.	29
3.3	Positionen der Peaks der Paarverteilungskurven und die Koordinationszahlen im reinen Formamid für Stickstoff zu Amidwasserstoff.	30
3.4	Positionen der Peaks der Paarverteilungskurven im reinen Formamid und die Koordinationszahlen für den Formylwasserstoff zu Sauer- und Stickstoff.	33
3.5	Übersicht der Werte für die Bedingungen einer Wasserstoffbrückenbindung in reinem Formamid.	37
3.6	Die durchschnittliche Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Formamidmolekül für beide Modelle, Definitionen und Amidwasserstoffe sowie der Beitrag der Ringdimere.	39
3.7	Zusammensetzung der Wasserstoffbrücken.	45
3.8	Vergleich der Werte für die Dielektrizitätskonstante aus verschiedenen Quellen.	57
3.9	Gesamt- und partielle Teilchenzahldichten der untersuchten Mischungen.	65
A.1	Boxlängen und Dichten der behandelten Systeme.	125
A.2	Potentialparameter des SPC/E-Modells für Wasser	126
A.3	Potentialparameter der verwendeten Formamidmodelle.	127
A.4	Potentialparameter der verwendeten 1,4-Dioxanmodelle.	129
A.5	Potentialparameter der erwähnten Acetonmodelle und die kartesischen Koordinaten der Sites.	130

1 Einleitung

Wasser ist für das Leben, wie wir es kennen, essentiell, da sich die meisten biologischen Prozesse in wässriger Umgebung abspielen. Es ist daher nicht verwunderlich, dass die Eigenschaften dieses Lösungsmittels (z. B. [32]) auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene ein beliebtes Forschungsgebiet darstellen.

Nicht nur die Eigenschaften von Wasser selber sind für das Verständnis der in diesem Medium ablaufenden Prozesse wichtig, sondern auch und gerade die Wechselwirkungen des Mediums mit den darin gelösten Bestandteilen. Die Untersuchung der Auswirkungen durch Mischung und Lösung liefert weitergehende Erkenntnisse über die Eigenschaften von Wasser.

Dazu soll diese Arbeit beitragen, indem hier der Einfluss organischer Lösungsmittel auf die Struktur des Wassers bzw. der Einfluss des Wassers auf die Struktur des anderen Lösungsmittels mit Hilfe der Methode der Molekulardynamiksimulation unter Standardbedingungen untersucht wird.

Formamid-Wasser-Mischungen stellen im Hinblick auf die Solvation von Peptiden bzw. Proteinen in Wasser ein Modellsystem dar, da Formamid eine Peptidbindung mit den einfachsten Substituenten, nämlich Wasserstoffen, darstellt. Außerdem zeigt diese Mischung in Experimenten ein nahezu ideales Verhalten.

1,4-Dioxan stellt einen Ringether dar, der in der Industrie in der Mischung mit Wasser ein beliebtes Lösungsmittel darstellt. Die Dielektrizitätskonstante beträgt nur 2,21. Die Mischungen mit Wasser bieten daher eine Möglichkeit Medien mit variabler Polarität herzustellen. Daher wird versucht, die Dielektrizitätskonstante der Mischungen zu berechnen.

Beiden Lösungsmitteln gemeinsam ist die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Formamid bildet sie bereits mit sich selbst, während 1,4-Dioxan als Ether nur als Akzeptor dienen kann. Wasserstoffbrücken sind bezüglich der Struktur immer ein dominierendes Element, daher ist die Untersuchung derselben ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit.

Formamid ist in flüssiger Phase ein starres Molekül, zumindest deuten theoretische und experimentelle Arbeiten daraufhin. Dagegen verändert der Ring des 1,4-Dioxan ständig seine Konformation. Da hier nur starre Modelle eingesetzt werden, brächte der Vergleich mit experimentellen Daten eventuell Aufschluss über die Relevanz der verschiedenen Ringkonformationen auf die Struktur.

Ein ausführlicher Überblick über die Eigenschaften der beiden Systeme und bereits veröffentlichter experimenteller und theoretischer Arbeiten findet sich in den jeweiligen Abschnitten.

Das nächste Kapitel wird die verwendeten Methoden nur kurz darstellen, da es sich meist um Standardmethoden handelt, die in anderen Medien bereits in aller Ausführlichkeit dargelegt worden sind.

2 Methoden

Für die Behandlung kondensierter Vielteilchensysteme stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Aus der Integralgleichungsmethode Site-Site-Ornstein-Zernike-Gleichung (SSOZ) ergeben sich nur Site-Site-Paarverteilungsfunktionen, mit deren Hilfe sich keine Orientierungen, wie sie für Wasserstoffbrückenbindungen notwendig sind, berechnen lassen. Die Molekulare Ornstein-Zernike-Gleichung (MOZ) wäre dazu zwar in der Lage, allerdings bestehen für die Behandlung von Mischungen noch ungelöste technische Probleme.

Bei Car-Parrinello-Simulationen werden die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in kondensierter Phase derzeit zwar am detailliertesten berücksichtigt. Das hat aber zur Folge, dass die Systeme noch vergleichsweise klein (um 64 bis 128 Moleküle) sein müssen, um sie auf den aktuellen Rechnern in absehbarer Zeit simulieren zu können. Damit ist aber die statistische Basis für die hier notwendigen nachfolgenden Berechnungen, wie z. B. die Wasserstoffbrückenbindungsstatistik, zu klein.

Molekularmechanikmethoden finden nur ein Energieminimum eines Vielteilchensystems und bieten daher ebenfalls keine statistisch befriedigende Basis.

Gegen Monte Carlo-Simulationen (MC) spricht die mangelnde Verfügbarkeit entsprechender Programme für das vorliegende Problem. MC wird eher auf anderen Gebieten eingesetzt, wie z. B. in den Umweltwissenschaften, in der Plasma- bzw. Hochenergiephysik oder für Wirtschaftsmodelle.

Molekulardynamiksimulationen (MD) sind in dem behandelten Bereich die vorherrschende Methode. Das liegt vermutlich daran, dass sie im Gegensatz zu MC-Simulationen dynamische Eigenschaften, wie Diffusionskoeffizienten oder Viskositäten, beschreiben können. Deswegen gibt es eine Reihe hoch entwickelter Programme. `dl_poly`[1] ist für akademische Nutzer kostenlos erhältlich und ist im Unterschied zu vielen anderen Programmen (die speziell für Biomoleküle ausgelegt sind, wie z. B. `gromacs`[16]) vom Konzept her vielseitig einsetzbar. Die in der Gruppe bereits vorhandene Erfahrung und die große Verbreitung sprechen für den Einsatz dieser Software.

Soweit keine anderen Quellen angegeben sind, lehnt sich die folgende Darstellung der Methoden an die zwei Standardwerke von Allen und Tildesley[7] und von Frenkel und Smit[36] an.

2.1 Das Modell

Die Moleküle werden in dieser Arbeit durch starre Modelle repräsentiert, zwischen deren Wechselwirkungszentren (Interaction Sites) ein Potential herrscht (Interac-

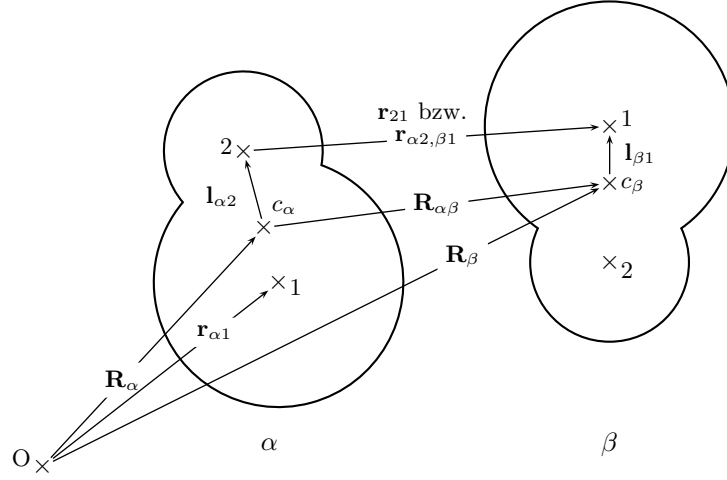


Abbildung 2.1: Bezeichnungen der verwendeten Vektoren am Beispiel zweier heteronuclearer diatomiger Moleküle. \mathbf{R} steht für die Ortsvektoren der Schwerpunkte c der Moleküle und \mathbf{r} für die Ortsvektoren der Sites jeweils vom Ursprung O aus. \mathbf{l} ist der Abstandsvektor eines Sites zum Schwerpunkt des entsprechenden Moleküls. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, wurden nicht alle Vektoren der Sites eingezeichnet. Der Abstandsvektor $\mathbf{r}_{\alpha 2, \beta 1}$ wird hier bezüglich der reinen Site-Site-Paarwechselwirkung nur noch als \mathbf{r}_{21} bezeichnet (s. Gl. 2.1).

tion Site Model). Ein Site kann ein Atom oder eine Gruppe sein, wie z. B. beim 1,4-Dioxan, bei dem eine CH_2 -Gruppe ein Site ist (siehe Kapitel 4). Starr bedeutet, dass der Abstand zwischen den Sites innerhalb eines Moleküls konstant sein muss oder, anders ausgedrückt, dass der Abstandsvektor $\mathbf{l}_{\alpha i}$ des Sites i im Molekül α vom Molekülschwerpunkt \mathbf{R}_α konstant sein muss (Abbildung 2.1).

Das Potential U zwischen zwei Sites i und j verschiedener Moleküle setzt sich aus dem Lennard-Jones- und dem Coulombpotential zusammen. Mehr-Teilchen-Wechselwirkungen, wie Polarisierbarkeit, erhöhen die Rechenzeit deutlich und werden nur durch eine entsprechende Anpassung der Paarpotentialparameter berücksichtigt.

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.1)$$

r_{ij} ist der Abstand der beiden Sites (s. Abbildung 2.1) und q die Partialladung des entsprechenden Sites. ϵ_{ij} und σ_{ij} sind die Lennard-Jones-Parameter, die sich aus den Siteparameter über die Lorentz-Berthelot-Regeln ergeben:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad \text{und} \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}. \quad (2.2)$$

Mit dem Coulombpotential werden die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen geladenen Regionen der Moleküle, die durch die Punktpartialladungen q eines Sites dargestellt werden, beschrieben. Das Lennard-Jones-Potential enthält einen abstoßenden Term (r^{-12}) und einen anziehenden (r^{-6}). Letzterer resultiert aus den Dispersionswechselwirkungen (s. a. [135]). Ersterer aus der Abstoßung der Elektronenhüllen. Es muss einem jedoch bewusst sein, dass das hier verwendete Potential die Wechselwirkungen stark vereinfacht, da sonst die Beschreibung eines Vielteilchensystems nicht möglich wäre (siehe auch die obige Bemerkung zu den Car-Parrinello-Simulationen, die mit deutlich weniger Teilchen auskommen müssen). Sowohl die Lorentz-Berthelot-Regeln als auch die Wahl des abstoßenden Terms mit r^{-12} erfolgten aus rein praktischen Gründen. Ohne die Regeln müssten die Potentialparameter für jede Wechselwirkung einzeln bestimmt werden. Für den Exponent des abstoßenden Terms wurde das Quadrat des anziehenden r^{-6} -Terms gewählt, da dies die Berechnung des Potentials beschleunigt.

Damit gilt für die potenzielle Energie zwischen zwei Molekülen α und β mit der Siteanzahl N_α und N_β (s. a. Abbildung 2.1):

$$\begin{aligned} U(\alpha, \beta) &= \sum_i^{N_\alpha} \sum_j^{N_\beta} U_{\alpha i, \beta j}(r_{\alpha i, \beta j}) = \\ &= \sum_i^{N_\alpha} \sum_j^{N_\beta} \left\{ 4\epsilon_{\alpha i, \beta j} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha i, \beta j}}{r_{\alpha i, \beta j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha i, \beta j}}{r_{\alpha i, \beta j}} \right)^6 \right] + \frac{q_{\alpha i} q_{\beta j}}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{\alpha i, \beta j}} \right\}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

2.2 Molekulardynamiksimulation

Im Prinzip wird in der Molekulardynamiksimulation das System mit klassischer Mechanik beschrieben. Die Moleküle werden durch obiges Modell repräsentiert und befinden sich für das hier verwendete NVE -Ensemble in einem würfelförmigen Raum (die sogenannte Box), deren Größe sich aus der experimentellen Dichte und der gewählten Anzahl der Moleküle ergibt. Die Teilchen bewegen sich durch die Box, wobei sie aufeinander Kräfte aufgrund des beschriebenen Potentials ausüben und daher ihre Geschwindigkeit verändern. Diese Bewegung wird durch die Newton'schen Bewegungsgleichungen beschrieben.

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \quad (2.4)$$

mit m_i der Masse und \mathbf{r}_i der Position des Teilchens i . Die zwei Punkte sollen die zweifache Ableitung nach der Zeit symbolisieren und fett gesetzte Symbole stehen für Vektoren. Für \mathbf{F}_i gilt:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla U_i \quad (2.5)$$

2 Methoden

Das Ergebnis einer solchen Simulation ist eine Trajektorie, die die Positionen und Geschwindigkeiten aller Teilchen zu bestimmten Zeitpunkten beinhaltet.

2.2.1 Der Verlet-Algorithmus

Zur Lösung dieser Gleichungen gibt es verschiedene Methoden. Einer der einfachsten und meist benutzten ist der Verlet-Algorithmus (Originalarbeit von 1968 [144]).

Als erstes wird die Koordinate für ein Teilchen um die Zeit t Taylor entwickelt

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{\mathbf{r}}_i + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.6)$$

und

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{\mathbf{r}}_i + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (2.7)$$

mit \mathbf{v}_i dem Geschwindigkeitsvektor und Δt dem Zeitschritt der Simulation. Addiert man diese beiden Gleichungen, erhält man

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.8)$$

beziehungsweise

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m}\Delta t^2. \quad (2.9)$$

Der Wert für die neue Position besitzt einen Fehler in der Größenordnung von Δt^4 . Die Geschwindigkeit wird dabei nicht für die Bestimmung der neuen Position verwendet. Es ist allerdings möglich aus den obigen Gleichungen auch die Geschwindigkeit zu ermitteln:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{v}_i(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.10)$$

beziehungsweise

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (2.11)$$

2.2.2 Der SHAKE-Algorithmus

In einem Molekül können sich die Atome nicht unabhängig voneinander bewegen. Die hier verwendeten Modelle betrachten, wie schon erwähnt, die Bindungen sogar als starr. Es gibt also keine Molekülschwingungen. Diese Einschränkungen müssen noch im Verlet-Algorithmus berücksichtigt werden. Man spricht dann von „constraint dynamics“, also einer beschränkten Dynamik. In dieser Arbeit wurde dafür der SHAKE-Algorithmus verwendet [120].

Dadurch dass sich ein Atom bezüglich eines anderen Atoms in dem selben Molekül nicht frei bewegen kann, ergibt sich eine Beschränkungskraft \mathbf{G} („constraint force“). Aus Gleichung (2.4) wird

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i + \sum_{\alpha=1}^n \mathbf{G}_{i\alpha}, \quad (2.12)$$

wobei $\mathbf{G}_{i\alpha}$ die Beschränkungskraft \mathbf{G} auf das Teilchen i durch die Beschränkung α ist. Wie sich diese Kraft zusammensetzt, ist abhängig von den verwendeten Beschränkungen.

Bei einem starren Molekül können sich die Bindungslängen und -winkel nicht ändern. Für die Bindungslänge r_{ij} zwischen zwei Atomen i und j ergibt sich dann eine Funktion σ_α , die 0 wird, wenn die beiden Atome nur einen bestimmten Abstand d_{ij} einnehmen dürfen. Also gilt

$$\sigma_\alpha = r_{ij}^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (2.13)$$

und für die Kraft

$$\mathbf{G}_{i\alpha} = -\lambda_\alpha \nabla_{\mathbf{r}_i} \sigma_\alpha. \quad (2.14)$$

Dabei bezeichnet λ_α einen zu bestimmenden Lagrange-Faktor für jede Beschränkung. Bei einem Wassermolekül wäre das nicht nur der OH-Bindungsabstand, sondern auch der Winkel zwischen den beiden OH-Bindungen, der dadurch berücksichtigt werden kann, dass der Abstand der H-Atome konstant bleiben muss.

Es ergibt sich somit mit n Beschränkungen

$$\mathbf{r}_i^c(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_{\alpha=1}^n \lambda_\alpha \nabla_{\mathbf{r}_i} \sigma_\alpha(t) \quad (2.15)$$

wobei c für „constrained“ steht und u für „unconstrained“. Um nun die Beschränkungen $\sigma_\alpha(t + \Delta t)$ des nächsten Zeitschritts zu erfüllen, müssen die Lagrangemultiplikatoren bestimmt werden. Es gilt:

$$\sigma_\alpha(t + \Delta t) = r_{ij}^2(t + \Delta t) - d_{ij}^2 = |\mathbf{r}_i^c(t + \Delta t) - \mathbf{r}_j^c(t + \Delta t)|^2 - d_{ij}^2 = 0. \quad (2.16)$$

Damit ergeben sich n nicht-lineare Gleichungen für die Lagrangemultiplikatoren:

$$\sigma_\alpha(t + \Delta t) = \left| \mathbf{r}_i^u(t + \Delta t) - \mathbf{r}_j^u(t + \Delta t) - \Delta t^2 \sum_{\beta=1}^n \lambda_\beta \left[\frac{1}{m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i} \sigma_\beta(t) - \frac{1}{m_j} \nabla_{\mathbf{r}_j} \sigma_\beta(t) \right] \right|^2 - d_{ij}^2 = 0, \quad (2.17)$$

die z. B. mit dem Newton'schen Näherungsverfahren bzw. Newton-Raphson'sche Methode (z. B. [134]) iterativ gelöst werden können. Im SHAKE-Algorithmus wird nicht das gesamte Gleichungssystem auf einmal gelöst, sondern für jede Beschränkung α einzeln. Damit skaliert die Methode wie $\mathcal{O}(n)$. Der Fehler ist in der gleichen Größenordnung wie der des Verlet-Algorithmus.

2.2.3 Die Ewald-Summe

Wie oben geschrieben, wird nur eine beschränkte Anzahl von Molekülen, hier in der Größenordnung von 1000, simuliert, da bei mehr Teilchen die Rechnungen nicht mehr durchführbar sind¹. Das Problem ist aber, dass die Coulombwechselwirkungen (siehe Gl. 2.1) weiter reichen als die Box von diesen 1000 Molekülen groß ist. Außerdem ist das Ziel die Behandlung eines unendlich ausgedehnten Systems, d. h. ohne den Einfluss von Grenzflächeneffekten, wie an einer Glasoberfläche oder einer Grenzfläche zur Gasphase. Daher führt man periodische Randbedingungen ein, die die Box als einen Teil eines periodisch unendlich fortgesetzten Systems betrachtet. Das bedeutet, dass ein Teilchen mit dem periodisch fortgesetztem Abbild seiner selbst und der anderen Teilchen wechselwirkt. Also gilt für das Gesamtwechselwirkungspotential:

$$\mathcal{U}_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}} \left[\sum_{i,j}^N U_{ij}(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L) \right], \quad (2.18)$$

wobei L die Boxlänge, \mathbf{n} ein Vektor aus drei ganzen Zahlen und N die Anzahl der Teilchen ist. \mathbf{r}_{ij} ist der Vektor zwischen zwei Sites. Der Apostroph an der ersten Summe bedeutet, dass für $\mathbf{n} = 0$ der Term für $i = j$ ausgelassen wird, denn das würde bedeuten, dass das Teilchen i mit sich selbst wechselwirkt.

Das Wechselwirkungspotential setzt sich aus einem Lennard-Jones- und einem Coulomb-Term zusammen (s. Gl. 2.1). Ersteres fällt so schnell ab, dass es an der halben Boxlänge abgeschnitten werden kann. Da die elektrostatischen Wechselwirkungen aber bei den hier verwendeten Boxgrößen über die Box hinaus reichen, müssen die Beiträge der periodischen Abbilder berücksichtigt werden. Von \mathcal{U}_{tot} bleibt dann

$$\mathcal{U}_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}} \left[\sum_{i,j}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|} \right]. \quad (2.19)$$

Diese Summe konvergiert jedoch nur bedingt. Daher behilft man sich eines Tricks. Die Punktladungen auf den Sites werden durch Ladungsverteilungen Gauß'scher Gestalt und entgegengesetztem Vorzeichen abgeschirmt. Das bewirkt eine Verkürzung der Reichweite des Potentials, so dass es wie das Lennard-Jones-Potential an der Boxkante abgeschnitten werden kann ($\rightarrow U_1$). Um aber die Energie zu erhalten, müssen die hinzugefügten Ladungsverteilungen wieder abgezogen werden. Das Potential dieser periodischen Summe von Gaußverteilungen wird im Fourierraum berechnet, so dass sich dafür eine schnell konvergierende Folge ergibt ($\rightarrow U_2$). Der Term für $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ kann unter der Bedingung vernachlässigt werden, dass sich das System in einem leitenden Medium, also mit einer unendlich großen Dielektrizitätskonstante, befindet. Davon abgesehen ist dieser Term auch nicht definiert. Außerdem enthält diese Folge einen unphysikalischen Selbstwechselwirkungsterm, der aus numerischen Gründen erst am Schluss abgezogen wird ($\rightarrow U_3$). Es ergibt

¹Berücksichtigt man den technischen Fortschritt, wird sich dies schnell ändern.

2.3 Die Auswertung der Trajektorie

sich also mit der elektrischen Ladungsverteilung mit dem Parameter α

$$\rho_{\text{el}}(r) = -q_i \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp[-\alpha^2 r^2] \quad (2.20)$$

die Energie

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{Coul}} &= U_1 + U_2 + U_3 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\alpha r_{ij}) \\ &\quad + \frac{1}{2V} \sum_{i,j}^N \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} q_i q_j \frac{4\pi}{k^2} \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i] \exp\left[-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right] \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}_j] \\ &\quad + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

mit der komplementären Fehlerfunktion

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx. \quad (2.22)$$

Wie für das Lennard-Jones-Potential wählt man für U_1 eine Obergrenze für den Abstand r_c (wobei das c für *cutoff* steht), normalerweise die halbe Boxlänge. Für U_2 ist auch eine Obergrenze mit $\mathbf{k}_{\text{max}} = \left(\frac{n_c}{n_c} \right)$ festzulegen. n_c bezeichnet die maximale Anzahl der berücksichtigten periodischen Abbilder in einer Richtung. Außerdem muss das α der Ladungsverteilung bestimmt werden. In `dl_poly` kann man die gewünschte Genauigkeit vorgeben, welche die für das r_c passenden Parameter n_c und α bestimmen.

Die geschilderte Methode geht auf einen Aufsatz von Ewald[29] zurück. In den oben genannten allgemeinen Werken zu den Simulationsmethoden wird noch ausführlicher darauf eingegangen. Eine tiefergehende mathematische Behandlung findet sich in den drei Aufsätzen von de Leeuw, Perram und Smith[75, 76, 77].

2.3 Die Auswertung der Trajektorie

2.3.1 Radiale Paarverteilungsfunktion

In einem homogenen isotropen System, wie die hier vorliegenden, gibt diese Funktion die Wahrscheinlichkeit an, ein Paar Atome oder Sites in einem bestimmten Abstand r im Vergleich zu der Wahrscheinlichkeit zu finden, die man für ein vollkommen zufällig verteiltes System erwartet. Wenn die betrachteten Zentren weiter voneinander entfernt sind als die Reichweite der Wechselwirkungen beträgt, so nähert sich die radiale Paarverteilungsfunktion dem Wert 1 an.

2 Methoden

Für die Verteilungsdichte von n Teilchen eines N -Teilchensystems im kanonischen Ensemble gilt[47]

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_n} \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}^{(N-n)} \quad (2.23)$$

mit dem Zustandsintegral

$$Z_N = \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}^N \quad (2.24)$$

und der Wechselwirkungsenergie aller Teilchen untereinander $U_N = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Außerdem gilt $\beta = 1/k_B T$.

Gleichung 2.23 entspricht einem Ensemblemittel. Die Molekulardynamiksimulation jedoch beschreibt den zeitlichen Verlauf des Systems. Aufgrund der Ergodizität der hier untersuchten Systeme entspricht aber das zeitliche Mittel dem Ensemblemittel[36].

Der Ausdruck $\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) d\mathbf{r}^n$ steht für die Wahrscheinlichkeit n Teilchen des Systems im Volumenelement $d\mathbf{r}^n$ zu finden. Daraus ergeben sich die n -Teilchen-Verteilungsfunktionen, die für $1 \leq n \leq N$ letztlich eine vollständige Beschreibung der Struktur der Flüssigkeit enthalten:

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)}. \quad (2.25)$$

Im Falle eines homogenen Systems vereinfacht sich der Ausdruck auf

$$\rho^n g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n). \quad (2.26)$$

ρ steht hier für die Ein-Teilchendichte $\rho_N^{(1)} = N/V$.

Die Paarverteilungsfunktion $g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ist in einem isotropen System nur noch vom Abstand der beiden Teilchen $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ abhängig. Sie wird daher radiale Paarverteilungsfunktion genannt und allgemein mit $g_{ij}(r)$ bezeichnet.

Für Moleküle definiert man die Paarverteilungsfunktion in Abhängigkeit des Abstandes ihrer Schwerpunkte (siehe Abbildung 2.1) und ihrer Orientierung, welche mit Hilfe der Eulerwinkel beschrieben wird[44]:

$$g(\alpha, \beta) = f(\mathbf{R}_{\alpha\beta}, \mathbf{\Omega}_\alpha, \mathbf{\Omega}_\beta). \quad (2.27)$$

Daraus lässt sich die radiale Site-Site-Paarverteilungsfunktion berechnen, indem man über die Eulerwinkel integriert[47]:

$$g_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{1}{\Omega^2} \iiint g(\alpha, \beta) \times \delta[\mathbf{R}_{\alpha\beta} + \mathbf{l}_{\beta j} - \mathbf{l}_{\alpha i} - \mathbf{r}_{ij}] d\mathbf{R}_{\alpha\beta} d\mathbf{\Omega}_\alpha d\mathbf{\Omega}_\beta. \quad (2.28)$$

Mit dem Betrag des Abstandsvektors ergibt sich dann im homogenen isotropen System $g_{ij}(r) = g_{ij}(|\mathbf{r}_{ij}|)$.

2.3 Die Auswertung der Trajektorie

Im Programm wird für die Berechnung der radialen Paarverteilungsfunktionen ein Histogramm mit Schrittweite Δr angefertigt:

$$g_{ij} \left(r + \frac{1}{2} \Delta r \right) = \frac{V}{N_j} \cdot \frac{\langle \Delta N_j(r + \Delta r) \rangle}{\frac{4}{3} \pi [(r + \Delta r)^3 - r^3]} \quad (2.29)$$

mit V dem Gesamtvolumen, in dem sich die N_j Teilchen befinden. $\langle \Delta N_j(r + \Delta r) \rangle$ bedeutet die mittlere Anzahl der Teilchen j , für deren Abstand r' gilt: $r \leq r' < r + \Delta r$.

Die Paarverteilungsfunktion weist im Allgemeinen mehrere Peaks auf. Diese entsprechen einer erhöhten Wahrscheinlichkeit ein Teilchen in diesem Abstand zu finden. Umgekehrt ist ein Minimum ein Hinweis darauf, dass sich dort weniger Teilchen als erwartet befinden. Bis zum ersten Minimum spricht man von der ersten Solvathülle. Dieser Abstand bestimmt auch die maximale Länge der Wasserstoffbrückenbindung (siehe Ergebnisse). Es ist zu beachten, dass nicht jedes Maximum auch eine eigene Solvathülle bedeutet, was am Beispiel der ersten Solvathülle des Wasser in Abbildung 2.2 verdeutlicht werden soll.

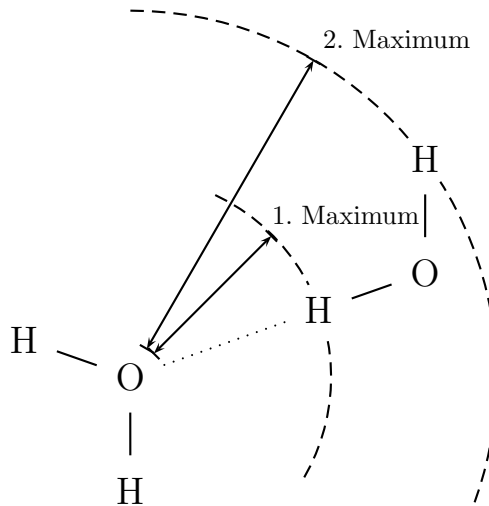


Abbildung 2.2: Betrachtet man die radiale Site-Site-Paarverteilungsfunktion vom O-Site des Wassers zum H-Site des Wassers, dann erkennt man zwei Maxima, die aber vom gleichen Wassermolekül stammen. In dieser Zeichnung ist eine mögliche räumliche Anordnung gezeigt. Das erste Maximum liegt bei einem Abstand von ungefähr 1,8 Å (innerer Kreis). Das zweite ist um die Distanz zwischen den beiden Wasserstoffatomen in einem Wassermolekül verschoben (3,6 Å, äußerer Kreis). Die zweite Spitze in der Paarverteilungskurve deutet also nicht auf eine zweite Solvatationshülle hin.

2 Methoden

Durch die Gleichung

$$n_{ij}(r) = 4\pi\rho_j \int_0^r g_{ij}(r')r'^2 dr' \quad (2.30)$$

wird die laufende Koordinationszahl definiert. n_{ij} drückt die Anzahl der Teilchen j um das Teilchen i innerhalb des Abstandes r aus. Wenn r der Abstand des ersten Minimums ist, dann entspricht n_{ij} der Anzahl der Teilchen in der ersten Solvathülle.

2.3.2 Der Streuquerschnitt

Aus den Paarverteilungsfunktionen der Atomsites lässt sich der intermolekulare Anteil des Streuquerschnitts eines Neutronenstreuexperimentes (z. B. [48]) berechnen. Es gilt (nach [47]):

$$\frac{d\sigma_{\text{inter}}}{d\Omega} = \rho \sum_i \sum_j b_i b_j \int [g_{ij}(r) - 1] \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

mit den Streulängen der Atomsites b_i und b_j , die aus Experimenten ermittelt werden (Übersicht gibt [129]). ρ ist die molekulare Dichte und \mathbf{k} der Wellenvektor. Rechts steht somit die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion $h(r) = g(r) - 1$.

Der Streuquerschnitt ist eine experimentelle Größe. Dessen Pendant ist der Strukturfaktor $S(\mathbf{k})$ in der statistischen Mechanik. Allgemein ist er als Ensemblemittel der Ein-Teilchen-Dichten $\rho_N^{(1)} = \rho$ (Gl. 2.25) im Fourierraum definiert[47]:

$$S(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \right\rangle. \quad (2.32)$$

Dabei sollen die Klammern $\langle \dots \rangle$ die Mittelung darstellen und N steht wieder für Zahl der Teilchen im System. Das Produkt der Dichten lässt sich mit der Paarverteilungsfunktion im Fourierraum ausdrücken (vgl. Definition der Paarverteilungsfunktion). In einem isotropen System ($|\mathbf{k}| = k$) lassen sich dann partielle Strukturfaktoren aus den radialen Site-Site-Paarverteilungsfunktionen berechnen:

$$S_{ij}(k) = 1 + \rho \int [g_{ij}(r) - 1] \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1 + \rho \hat{h}_{ij}(k). \quad (2.33)$$

$\hat{h}(k)$ ist die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion.

Der Strukturfaktor lässt sich auch mit Hilfe der Theorie der linearen Antwort herleiten[47]. Unter dem Einfluss eines schwachen externen Potentials $\delta\phi(\mathbf{r})$ verändert sich die Teilchenzahldichte ρ_0 einer Flüssigkeit. Dadurch ergibt sich eine Abweichung in der Dichte:

$$\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}) - \rho_0. \quad (2.34)$$

2.3 Die Auswertung der Trajektorie

Die Störung durch das externe Potential sei so schwach, dass die Antwort des Systems durch eine Lineare-Antwort-Funktion $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ausgedrückt werden kann:

$$\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\delta\phi(\mathbf{r}). \quad (2.35)$$

Die Lösung dieser Gleichung im Fourierraum ist:

$$\delta\hat{\rho}^{(1)}(\mathbf{k}) = -\beta\rho_0 S(\mathbf{k})\delta\hat{\phi}(\mathbf{k}) \quad (2.36)$$

mit $\beta = 1/k_B T$. Die Einzelheiten der Rechnung sind in [47] dargestellt. Das Entscheidende ist hier, dass der Strukturfaktor die Antwortfunktion der Dichte ist, also ein Maß dafür, wie die Dichte des Systems, welches sich noch im Gleichgewicht befindet, auf ein externes Potential reagiert bzw. antwortet. Das externe Potential ist hier der Neutronenstrahl mit der Wellenlänge $\frac{2\pi}{k}$ und dem Impulsübertrag $\hbar\mathbf{k}$.

Aus dem Experiment erhält man allerdings den Gesamtstreuquerschnitt mit intra- und intermolekularem Anteil, die sich additiv zusammensetzen. Die Berechnung des intramolekularen Anteils gelingt nicht für starre Molekülmodelle. Um also den simulierten Streuquerschnitt mit dem Experiment zu vergleichen ist man mit starren Molekülmodellen auf eine Berechnung des intermolekularen Anteils aus dem Experiment angewiesen.

2.3.3 Andere Größen

Die räumliche Paarverteilung

Im Gegensatz zur radialen Paarverteilungsfunktion wird hier nicht die Teilchenzahldichte am betrachteten Ort zur Teilchenzahldichte des Systems in Relation gesetzt. Vielmehr wird für diskrete Volumenelemente (in dem Fall Würfel) der Wert für die relative Häufigkeit, ein Teilchen dort zu finden, bestimmt. Das ergibt einen Datensatz, der in diskretisierter Form kartesischen Koordinaten relative Häufigkeiten zuordnet. Diesen Wert für einen Punkt im Raum nennt man auch Voxel.

Diese Voxeldaten werden im *Gaussian Cube File Format* abgelegt. Dieses Datenformat stammt vom Quantenchemieprogramm **Gaussian**[37] und ermöglicht mit Hilfe von anderen Programmen die räumliche Darstellung der Voxel. In dieser Arbeit wurde dafür das Programm **Molekel**[34] verwendet.

Der zweite Unterschied zur radialen Paarverteilungsfunktion ist, dass immer nur ein Abstandsintervall betrachtet wird, in dem sich die Teilchen befinden dürfen. Dieses Intervall ergibt sich zum Beispiel aus den Positionen zweier Minima der radialen Paarverteilungsfunktion, was dem Bereich eines Maximums der Kurve entspricht. Aus der räumlichen Paarverteilung lassen sich also die Areale relativ zu einem Teilchen bestimmen, die zu den Peaks der radialen Paarverteilungsfunktionen beitragen.

Paarenergieverteilungen

Hier werden die relativen Häufigkeiten, die Verteilung ist also auf 1 normiert, der Wechselwirkungsenergien zwischen zwei Molekülen betrachtet. Die Paarenergie wird nach Gleichung 2.3 berechnet. Die meisten Moleküle im System sind so weit voneinander entfernt, dass die Paarenergie verschwindet. Deshalb bildet sich in der Paarenergieverteilung bei Null ein sehr hohes Maximum für die relative Häufigkeit.

Die Anzahl der Paare in einem Energieintervall lässt sich einfach aus der Summe der relativen Häufigkeit und der Anzahl der Gesamtpaare berechnen. Bestimmte Bereiche können unter Umständen bestimmten Anordnungen zweier Moleküle zugeordnet werden. Ringdimere zum Beispiel bilden zwei Wasserstoffbrücken aus und besitzen somit eine niedrigere Paarenergie als ein Dimer mit nur einer Wasserstoffbrücke.

Winkelverteilungen

Durch die Berechnung der Häufigkeiten von bestimmten Winkeln lassen sich weitere Aussagen über die Orientierung der Moleküle treffen. Da hier den Wasserstoffbrückenbindungen eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden soll, ist natürlich der Winkel der geometrischen Definition interessant (siehe Abschnitt 3.3.3). Daneben werden noch die Verteilungen für weitere Winkel berechnet, die im Abschnitt 3.3.4 definiert werden.

Die betrachteten Winkel treten immer zwischen zwei Molekülen auf. Je weiter sie voneinander entfernt sind, desto geringer ist deren Wechselwirkung. Dementsprechend gering ist auch die Aussagekraft der Winkelverteilung zwischen diesen beiden Teilchen. Es werden daher zusätzlich die Verteilungen nur für bestimmte Paare berechnet. Für die Wasserstoffbrückenstruktur sind jene Paare wichtig, deren OH-Abstand einen gewissen Wert nicht übersteigt.

Weitere Informationen erhält man, wenn man zusätzlich die Paarenergieverteilung berücksichtigt. Für jedes Paarenergieintervall wird eine Verteilung des jeweiligen Winkels berechnet und auf 1 normiert. Dadurch ergibt sich ein dreidimensionaler Datensatz mit der Paarenergie auf der x-Achse, dem Winkel auf der y-Achse und der relativen Häufigkeit in z-Richtung. Letzteres wird durch eine Farbpalette dargestellt. Diese Art der Auftragung wird auch noch für zwei andere Verteilungen verwendet werden. Zum einen wird der Winkel in Abhängigkeit des Schwerpunktsabstandes der Moleküle und nicht der Paarenergie betrachtet und zum zweiten ist der Schwerpunktsabstand bezüglich der Paarenergie aufgetragen.

Die Normierung bedeutet, dass bei jedem x-Wert eine unterschiedliche Anzahl Molekülpaares existieren kann und die Häufigkeiten dennoch vergleichbar bleiben. Beispielsweise könnten eine bestimmten Paarenergie doppelt so viele Paare aufweisen wie eine etwas niedrigere Paarenergie. Die relativen Häufigkeiten des Winkels bei der jeweiligen Energie könnten aber gleich groß sein und sich auch genauso verteilen. Würde man nun auf die gesamte Menge der betrachteten Teilchen normieren, würden die relativen Häufigkeiten im genannten Beispiel bei der niedrigeren Energie nur halb so groß werden. Diese Vorgehensweise hätte aber zur

Folge, dass in bestimmten Paarenergiebereichen, die nur wenig Molekülpaare aufweisen, wie z. B. der Ringdimerbereich (siehe Abschnitt 3.3.2), die Häufigkeiten so niedrig werden würden, dass sie nicht mehr zusammen mit denen der anderen Energiebereiche darstellbar wären. Dann wären die Veränderungen der Winkel mit der Paarenergie nicht mehr sichtbar.

Perkolation oder Clustergrößenverteilung

In einem perkolierenden System befindet sich ein Cluster, der sich durch das gesamte System zieht. Ein Cluster ist hier die Menge an Molekülen, die über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind. Er muss aber nicht alle Moleküle des Systems beinhalten.

Die Perkolationstheorie bietet eine Basis für die Behandlung kritischer Ereignisse, von Diffusion, Fraktalen, Phasenübergängen und weiteren Phänomenen. Eine Einführung bietet das Buch von Stauffer und Aharony[133].

In dieser Arbeit wird nur die Clustergrößenverteilung berechnet. Es gilt

$$n_s \propto s^{-\tau}. \quad (2.37)$$

n_s ist die mittlere Anzahl der Cluster der Größe s , wobei s die Anzahl der Moleküle im Cluster ist. τ ist der sogenannte Fisher-Koeffizient, welcher für die hier behandelten Systeme 2,2 beträgt. Die Ermittlung dieses Koeffizienten ist nur in den einfachsten Systemen auch analytisch möglich. τ wird meist über Simulationen bestimmt, wie zum Beispiel in [54] für das dreidimensionale Gitter.

Verläuft nun die aus der Simulation ermittelte Clustergrößenverteilung wie in der Gleichung, perkoliert das System und ein Cluster, der fast alle Moleküle umfasst, erstreckt sich über die gesamte Box. Es hat sich ein durchgehendes Netzwerk gebildet.

2.3.4 Die Dielektrizitätskonstante

Für die Berechnung der Dielektrizitätskonstante DK muss eine mikroskopische Größe, die aus der Simulation entnommen werden kann, mit der makroskopischen DK verknüpft werden. Diese Verknüpfung lässt sich über die Polarisierung erreichen[36, 47].

Es wird zuerst ein makroskopisches System betrachtet. Ein kugelförmiges Dielektrikum mit Radius a und einer Dielektrizitätskonstante ϵ (Bereich 1) ist von einer wesentlich größeren Kugel mit Radius b und einer DK ϵ' (Bereich 2) umgeben. Darüberhinaus herrscht ein Vakuum. Es wird ein elektrisches Feld \mathbf{E} angelegt. Dadurch wird das System polarisiert, was wiederum das Feld innerhalb der Dielektrika verändert. Um das Feld \mathbf{E}_1 im Bereich 1 zu berechnen, löst man die Poisson-Gleichung mit entsprechenden Randbedingungen und erhält:

$$\mathbf{E}_1 = \frac{9\epsilon'}{(\epsilon' + 2)(2\epsilon' + \epsilon)} \mathbf{E}, \quad (2.38)$$

2 Methoden

woraus sich die Polarisierung für Bereich 1 ergibt

$$\mathbf{P} \equiv \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}_1 = \frac{9\epsilon'(\epsilon - 1)}{4\pi(\epsilon' + 2)(2\epsilon' + \epsilon)} \mathbf{E}. \quad (2.39)$$

\mathbf{P} lässt sich auf mikroskopischer Ebene über die Theorie der linearen Antwort berechnen (z. B. [47]). Die Polarisierung ist die Antwort des Systems 1 auf das elektrische Feld \mathbf{E}'_1 , welches auf den Bereich 1 wirken würde, wenn kein Dielektrikum vorhanden wäre (vgl. Abschnitt 2.3.2). Damit gilt $\epsilon = 1$ und

$$\mathbf{E}'_1 = \frac{9\epsilon'}{(\epsilon' + 2)(2\epsilon' + 1)} \mathbf{E}. \quad (2.40)$$

Unter der Bedingung, dass das Feld homogen und das Dielektrikum isotropisch ist, ergibt sich

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{\beta}{3V} (\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2) \mathbf{E}'_1 \quad (2.41)$$

mit dem Volumen V und \mathbf{M} dem Dipolvektor von Bereich 1, der sich aus den Dipolvektoren $\boldsymbol{\mu}$ aller Teilchen des Bereichs zusammensetzt:

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i. \quad (2.42)$$

Setzt man nun Gleichung 2.40 ein und kombiniert Gleichung 2.39 mit 2.41 ergibt sich

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon' + 1)}{2\epsilon' + \epsilon} = \frac{4\pi}{3V} \beta (\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2). \quad (2.43)$$

Wie bei der Ewaldsumme gelten auch hier leitende Randbedingungen, d. h. $\epsilon' \rightarrow \infty$. Häufig wird der Ausdruck mit dem Kirkwood- g -Faktor g_k formuliert. Es gilt also

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi}{3V} \beta (\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2) = 1 + \frac{4}{3} \pi \rho \beta g_k \mu^2 \quad (2.44)$$

mit

$$g_k \equiv \frac{1}{N\mu^2} (\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2) \quad (2.45)$$

und ρ der Teilchenzahldichte N/V . Unter der Bedingung, dass das System ohne Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes im Mittel kein Dipolmoment aufweist, reduziert sich die Formel um den Term $\langle \mathbf{M} \rangle^2$. Die hier behandelten Systeme sollten diese Bedingung erfüllen. Tatsächlich war dies nicht der Fall (Abschnitte 3.3.5 und 3.4.5). Daher werden die DK-Werte noch um den besagten Term korrigiert.

Die Darstellung hier ist etwas vereinfacht. Ausführlicher wird es außer in den bereits genannten Büchern in [78, 100] und [33] behandelt.

2.3.5 Verwendete Programme

Außer für die Site-Site-Paarverteilungsfunktionen und die entsprechenden laufenden Koordinationszahlen, die von `dl_poly` übernommen wurden, sind alle Größen durch in Fortran95 selbstgeschriebene Programme berechnet worden.

Für die räumliche Paarverteilung, die Wasserstoffbrückenstatistiken und den Streuquerschnitt wurden die Algorithmen aus Programmen, die freundlicherweise von Dr. Imre Bakó[9] zur Verfügung gestellt wurden, übernommen. Alle anderen Größen wurden mit selbstentwickelten Programmen berechnet.

Die Kugel-Stab-Molekülbilder wurden mit `Jmol`[4] erstellt und mit `POV-ray`[2] gerendert. Die Bilder der räumlichen Paarverteilungen wurden mit Hilfe von *Gaussian Cube Files* und `Molekel`[34] erzeugt und alle anderen Bilder mit `gnuplot`, außer den Schemata, welche das Ergebnis von `PSTricks`[3] sind.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

3.1 Einführung

3.1.1 Über das Formamid

Ein Protein besteht aus einer stattlichen Anzahl von Aminosäuren, die über Peptidbindungen verknüpft sind. Eben diese Struktur findet sich auch im Formamid, mit dem Unterschied, dass dort die Aminosäurereste durch Wasserstoffatome ersetzt sind. Es enthält damit aber die wesentlichen Elemente, die die Sekundärstruktur von Biomolekülen aufgrund der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen maßgeblich beeinflussen.

Struktur I (Abb. 3.1) zeigt grau markiert die Peptidbindung, wie sie in Formamid auftritt, und daneben die mesomere Grenzstruktur (II). Durch den Doppelbindungscharakter der Bindung zwischen C und N wird die Rotation um dieselbe behindert und alle Atome liegen in einer Ebene. NMR-Studien[62, 25] haben Werte für die Aktivierungsenergie der Rotation von ca. 79 kJ/mol gemessen. Bei Raumtemperatur gibt es daher praktisch keine Rotation. Neue theoretische Rechnungen[80] bestätigen die experimentellen Werte[51] für die planare Geometrie.

Aufgrund der höheren Basizität der Amino-Gruppe (Protonenaffinität von Ammoniak 854 kJ/mol) verglichen mit der einer Carbonylgruppe (Protonenaffinität 720 kJ/mol für Formaldehyd)[19] wäre zu erwarten, dass der Stickstoff etwas stärkere Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet als der Sauerstoff. Die mesomere Grenzstruktur zeigt aber einen Sauerstoff mit negativer und einen Stickstoff mit positiver Formalladung, so dass als H-Brückenbindungsakzeptor eher der Sauerstoff in Frage kommt, denn der Stickstoff.

Zudem stabilisiert eine H-Brücke am O-Atom die negative Formalladung und damit die zwitterionische Struktur. Experimentell findet sich eine Erhöhung der Barriereenergie um ca. 10 % [62] in der wässrigen Formamidlösung. Theoretische Studien[146, 105, 80] bestätigen das Ergebnis. Ergab sich für das isolierte Formamidmolekül ein relativer Anteil von 59,3 % für Struktur I und 27,3 % für II, so verschoben sich die Werte bei jeweils einem am Sauerstoff und an einem N-Wasserstoff gebundenen Wassermolekül: 47,8 % (I) und 36,9 % (II)[80]. Die fehlenden Anteile (zu 100 %) verteilen sich auf andere Strukturen. Es ist also nicht zu erwarten, dass der Stickstoff eine Wasserstoffbrücke aufnimmt. Damit ergeben sich vier Positionen, an denen Formamid Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann: zwei nimmt der Sauerstoff an, zwei stellen die H-Atome am Stickstoff zur Verfügung.

In Tabelle 3.1 sind die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten zur Struktur der flüssigen Phase zusammengefasst. Die Diskussion dreht sich hauptsächlich um

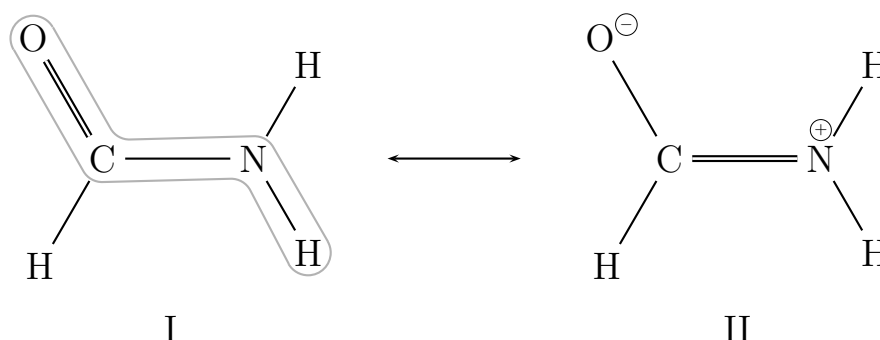


Abbildung 3.1: Repräsentation des Formamidmoleküls. Die Atome liegen alle in einer Ebene. Rechts ist die zwitterionische mesomere Grenzstruktur abgebildet (II). Die Peptidbindung ist grau umrahmt.

zwei mögliche Arten der Struktur: erstens das Ringdimer (Abb. 3.2, Struktur A) und zweitens lineare Ketten (Struktur B). Die sich teilweise widersprechenden und spekulativen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Streudaten keine eindeutige Interpretation zulassen. Ohtaki et al.[101, 102, 103] haben versucht, mit einfachen SCF-Rechnungen (LCGO-MO-SCF, STO-3G) die Streuspektren zu interpretieren. Allerdings konnten die damit vorausgesagten Ringdimere nicht in den Streudaten gefunden werden. Radnai et al.[113] benutzten MD-Simulationen: *NVE*, 256 Moleküle, OPLS¹-Modell (s. u.), Ewaldsummation, 32 ps Äquilibration und 120 ps Produktion. Die Ringdimere hatten einen Anteil von 1,21 %. Siegbahn et al.[131] weisen daraufhin, dass mit einem hohen Anteil Ringdimere die hohe Dielektrizitätskonstante von 109 nicht denkbar wäre.

Jorgensen und Swenson[60] entwickelten 1985 das OPLS-Modell für Formamid, indem sie die Potentialparameter (Lennard-Jones- und Coulombpotential mit Lorentz-Berthelot-Kombinationsregeln) so veränderten, dass experimentelle Daten (Dichte, Verdampfungswärme, Paarverteilungskurven) reproduziert werden konnten. Es handelt sich um ein 5-site Modell, das den Formylwasserstoff mit dem Kohlenstoffatom vereint. Sie verwendeten Monte-Carlo-Simulationen im *NpT*-Ensemble mit 128 Molekülen. Die endgültige Simulation bestand aus 500 000–1 000 000 Konfigurationen Äquilibrationsphase und 1 000 000 Konfigurationen für die Auswertung. Die Rotation um die C–N-Bindung wurde mit einer Barrierenhöhe von 84 kJ/mol berücksichtigt. Wie schon erwähnt, ist bei einer so großen Barriere mit keiner Rotation zu rechnen. Die Autoren berichten auch nicht über etwaige Auswirkungen dieses Freiheitsgrades. Die Simulationen ergeben, dass lineare Ketten die

¹Optimized Potential for Liquid Simulation

Tabelle 3.1: Übersicht über die experimentellen Arbeiten zur Struktur von flüssigem Formamid (unter Standardbedingungen). Die Arbeiten sind chronologisch geordnet.

Autor	Methode	Ergebnis	Jahr
DeSando und Brown[24]	Röntgenstreuung	ähnlich dem Kristall, Ringdimer	1968
Siegbahn et al.[131].	Elektronenspektroskopie (ESCA)	hauptsächlich lineare Ketten	1974
Pullman et al.[112]	SCF Rechnungen (zu NMR und ESCA)	lineare Ketten mit Ringdimeren	1978
Faurskov Nielsen et al.[30]	Raman	Nur lineare Ketten	1982
Kálmán et al.[72]	Elektronen-, Neutronen-, Röntgenstreuung	4 Wasserstoffbrücken pro Molekül	1983
Ohtaki et al.[101]	Röntgenstreuung und SCF-Rechnungen	lineare Ketten und Ringdimere	1983
Räsänen[121]	Matrix Infrarot	hauptsächlich nicht zyklisch	1983
Miyake et al.[95]	Röntgenstreuung	Verzerzte Ringdimere, ähnlich Kristall	1985
Ohtaki und Itoh[102]	Röntgenstreuung, MO Rechnungen	lineare Ketten mit Ringdimeren	1985
Wiesmann et al.[148]	Neutronenstreuung	hauptsächlich Ringdimere aber auch andere Konformationen	1986
Bellissent-Funel et al.[14]	Röntgen- und Neutronenstreuung	Ringdimere und lineare Ketten	1997
Ohtaki et al.[103]	Röntgenstreuung und NMR	43:57 Ringdimer zu linearer Kette	2000
Radnai et al.[113]	Röntgenstreuung und MD-Simulation	hauptsächlich lineare Ketten	2004

3 Formamid-Wasser-Mischungen

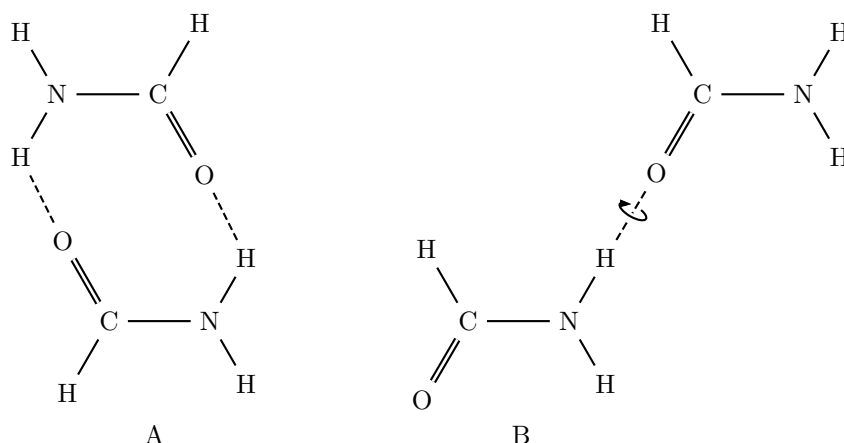


Abbildung 3.2: Schematische Darstellungen der beiden diskutierten Strukturen. Das Ringdimer (A) und die lineare Kette (B). Struktur A kann nur über die *cis*-, Struktur B nur über die *trans*-Wasserstoffe gebildet werden.

Struktur bestimmen, nur 6 % der Moleküle sind in Ringdimeren gebunden, obwohl ebenfalls durchgeführte (einfache) SCF-Rechnungen ergaben, dass das Ringdimer die energetisch bevorzugte Konfiguration sei.

Sagarik und Ahlrichs konstruierten 1987[122] das sogenannte „test particle“ Modell (T-Modell). Das Potential unterscheidet sich im abstoßenden Term, statt r^{-12} verwendet es einen Exponentialterm. Die Parameter sind durch theoretische Rechnungen und durch Fits an experimentelle Werte entstanden. Die MD-Simulation von 216 Teilchen mit Ewaldsummation und 15 ps Äquilibration sowie 25 ps Produktion ergaben fast nur Ketten. Zudem wurden mit dem Potentialmodell Dimer-, Trimer- und Tetramer-Strukturen berechnet. Wieder ergab sich das Ringdimer als das stabilste, das sich auch im stabilsten Trimer wiederfindet. Die Tetramere enthalten zwar auch Ringdimere, in denen die Moleküle aber nicht mehr in einer Ebene liegen.

Mit Hilfe von *ab initio*-Rechnungen (RHF/6-31G*) von Clustern mit bis zu sechs Formamidmolekülen bestimmten Ludwig et al.[82] die Quadrupolkopplungsparameter unter Anderem als Maß für die Wasserstoffbrückenbindung. Nach ihren Ergebnissen, zusammen mit ebenfalls durchgeführten Experimenten, gibt es keine Ringdimere bzw. keine H-Brücken über den *cis*-Wasserstoff der Amidgruppe. Vielmehr bilden sich hexamere Strukturen, da das berechnete Hexamer nach der „quantum cluster equilibrium“ Theorie im Vergleich zu den anderen berücksichtigten Strukturen (Monomer, Dimer, Trimer, Tetramer und Pentamer) mit 95 % Anteil am häufigsten auftritt. Allerdings sind weder größere Cluster untersucht worden, noch durften sich die Moleküle aus der Ebene bewegen, in allen Strukturen befanden sich also alle Atome in einer Ebene.

1995 verglichen Puhovski und Rode[110] die beiden Modelle (OPLS- und T-Modell) für Formamid durch MD-Simulationen im NVT -Ensemble. Sie verwendeten 216 Teilchen, 100 ps für die Äquilibration und 20 ps für die Produktion. Das Molekül wurde als planar und starr angenommen. Der Vergleich zum ursprünglichen OPLS-Modell mit der Möglichkeit der Rotation führte zu keinen Unterschieden. Es ergab sich ein durchgehendes H-Brücken-Netzwerk mit einer kleinen Anzahl von Clustern außerhalb des Netzwerks. Die Ringdimere hatten einen Anteil von 7,6 % (OPLS) und 8,2 % (T-Modell). Im sich ständig wandelnden Netzwerk könnten aber auch keine linearen Ketten vorherrschen. Die Unterschiede zwischen den Modellen zeigten sich hauptsächlich in dynamischen Eigenschaften, die Struktur war zumindest qualitativ gleich.

Schoester et al.[126] führten MD-Simulationen (NVE) durch und verglichen die Ergebnisse mit den Streumessungen von Ohtaki et al., Wiesmann et al. und Kálmán et al. Das Modell wurde aus mehreren experimentellen und theoretischen Quellen zusammengebaut. Zudem wird eine Flexibilität mit Hilfe von 15 verschiedenen intramolekularen Schwingungen und deren Kraftkonstanten berücksichtigt. Die Läufe sind sehr kurz gehalten (10 000 Schritte Äquilibration und 51 250 Produktion bei einem Zeitschritt von 0,2 fs und 256 Teilchen). Die Übereinstimmungen mit den Experimenten sind besser bei der Neutronen-, als bei der Röntgenstreuung. Die Aussagen über die Struktur sind ansonsten vage: eine Mischung aus Ketten und Ringdimeren.

Gao et al.[38] machten MC-Simulationen mit einem polarisierbaren Modell. Im NpT -Ensemble berechneten sie mit 128 Teilchen jeweils 2 Mio. Konfigurationen. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denen von OPLS-Simulationen, sowohl in struktureller als auch in thermodynamischer Hinsicht.

Um die Wechselwirkungen am Formylwasserstoff zu untersuchen, erweiterte Cordeiro[22] das OPLS-Modell um das H-Site am Carbonylkohlenstoff und optimierte die Potentialparameter, so dass die experimentellen Werte für die Dichte und die Verdampfungswärme (weiterhin) gut reproduziert werden konnten. Die MC-Simulationen (NpT -Ensemble und 256 Teilchen mit Ewaldsummation, 1,2 Mio. Konfigurationen Äquilibration und 8 Mio. Produktion) ergaben, dass Formamid aus flexiblen Ketten besteht, in denen Ringdimere eingebettet sind, und eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem Formylwasserstoff bestehen kann.

2003 entwickelte Puhovski et al.[111] ein Potentialmodell auf der Basis von *ab initio* Potentialhyperflächen von zwei Molekülen mit verschiedenen geometrischen Anordnungen. An diese Hyperflächen passten sie eine Paarpotentialfunktion an. Die Funktion enthält als abstoßenden Teil einen exponentiellen Term (inklusive einer Dämpfungsfunktion) und für die anziehenden Wechselwirkungen einen r^{-4} - und r^{-6} -Term sowie das Coulombpotential. Die Geometrie stammt auch aus quantenchemischen Rechnungen. Zum Schluss wurde der r^{-4} - und r^{-6} -Anteil über einen Parameter so angepasst, dass die experimentelle Innere Energie reproduziert werden konnte. Die MD-Simulationen (NVT mit Berendsen-Thermostat, 216 Teilchen und 300 ps Äquilibration bzw. 200 ps Produktion) liefern 8 % Ringdimere in einem durchgehenden, sich ständig wandelnden Netzwerk mit einer großen Vielfalt an verschiedenen H-Brückenbindungsgeometrien.

3.1.2 Über die Mischungen mit Wasser

Viele Arbeiten haben die thermodynamische Eigenschaften der Mischung untersucht, wie Dichte, partielles molares Volumen, Wärmekapazität[145, 140], isotherme Kompressibilität[97, 141] und Viskositäten[39, 55]. Diese Größen ändern sich quasi linear mit der Konzentration. Das molare Exzessvolumen ändert sich zwar nur wenig, aber es hat bei ungefähr $x_{\text{FA}} = 0,4$ ein Minimum. Die isotherme Kompressibilität fällt zunächst exponentialartig bis zur selben Konzentration ab, bis sie dann praktisch konstant bleibt. Das Mischen der beiden Flüssigkeiten ist nur leicht endotherm mit einem Maximum zwischen $x_{\text{FA}} = 0,4$ und $0,5$ und einer Exzessentropie von nahezu null, weswegen man von einer nahezu idealen Lösung sprechen kann[152, 140]. Während die Viskosität eine leicht negative Abweichung von der Linearität aufweist[39, 55], ist es bei der Dielektrizitätskonstante (DK) genau umgekehrt[64, 118]. Bei der DK verläuft die Abweichung von der Linearität wie eine umgekehrte Parabel mit einem Maximum bei der 1:1-Mischung.

Der Selbstdiffusionskoeffizient und die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion sinken linear mit zunehmender Formamidkonzentration[90]. Die NMR-Studien deuten auch auf einen fließenden Übergang von der Wasser- zur Formamidstruktur hin. Die Verschiebung des Wasserprotons erhöht sich über den gesamten Konzentrationsbereich vollkommen linear. Die Resonanzlinie im Spektrum bleibt nahezu unverändert[49]. Auch die Spinrelaxationszeiten steigen monoton an[65], was darauf hinweist, dass sich die Struktur der Lösung mit der Konzentration kontinuierlich zu ändern scheint.

Migron und Marcus[93] bestimmten mit Hilfe von verschiedenen solvatochromen Indikatoren die Polarität/Polarisierbarkeit (π^*) und die Fähigkeiten der Moleküle in der Mischung, ein Elektronenpaar (β) bzw. ein Proton (α) für eine Wasserstoffbrückenbindung bereitzustellen. Die Carbonylgruppe des Formamid ist ein etwas besserer H-Brückenakzeptor als der Sauerstoff im Wasser, daher steigt β ein wenig mit zunehmendem Formamidanteil in der Mischung. Dagegen werden die Wasserprotonen eher zur Verfügung gestellt als die Amidprotonen, weswegen α entsprechend sinkt. Bei α ist der Verlauf ähnlich der isothermen Kompressibilität mit dem linearen Verlauf ab $x_{\text{FA}} = 0,4$. π^* wiederum steigt, allerdings nur gering, was vermutlich dem höheren Dipolmoment des Formamids geschuldet ist (3,71 D (l)[71] zu 2,95 D (l) für Wasser[45]). Die Änderung ist allerdings so gering, dass in der Abbildung das Maximum, von dem die Autoren berichten, nur erahnbar ist. Das Ergebnis unterstützt aber die DK-Messungen (s. o.). Der (berechnete) lokale Molenbruch von Wasser um Formamidmoleküle verhält sich linear zu der Konzentration.

Die Struktur der Mischung wurde bisher kaum untersucht. Streumessungen z. B. sind bislang nicht veröffentlicht worden. Die oben schon erwähnten[146, 80] theoretischen Studien geben kaum Aufschluss über die Struktur in der flüssigen Phase. Zwei Arbeiten, die Formamid-Wasser-Komplexe in einer Argonmatrix untersuchten (mit Mikrowellen-[81] und Infrarotspektroskopie[27]), finden Ringdimere aus einem Wasser und einem Formamid: ein Wasserwasserstoff bindet an den Carbonylsauerstoff und der *cis*-Amidwasserstoff an den Sauerstoff des Wassers. Es ist

allerdings nicht zu erwarten, dass eine solche Konformation einen hohen Anteil in der flüssigen Phase hat. Sakai et al.[123] entwickelten eine Methode, mit der sie größenselektierte Formamid-Wasser-Cluster $(\text{FA}-(\text{H}_2\text{O})_n, n = 1-4)$ mit Infrarotspektroskopie untersuchen konnten. Bei $n = 1$ fanden sie ebenso das genannte Ringdimer, je mehr Wassermoleküle aber hinzukamen, desto mehr vernetzten sich alle Moleküle miteinander. Das Ringdimer verschwand.

Marchese et al.[85] entwickelten für die Mischung ein spezielles Potential auf der Basis von quantenchemischen Rechnungen, um MC-Simulationen im NVT -Ensemble mit einem Formamidmolekül unter 215 Wassermolekülen durchzuführen (4,8 Mio. Konfigurationen). Im Vergleich zu den MC-Simulationen von Jorgensen und Swenson[59] (OPLS-Modell für Formamid, ein Molekül, und TIP4P-Modell für Wasser, 216 Moleküle, NpT und 3 Mio. Konfigurationen) sind die Peaks der Paarverteilungsfunktionen für die Wasserstoffbrücken 50–100 % höher und dementsprechend auch die Bindungsenergien. Auch die Koordinationszahlen sind höher. Die Lösungswärme und das molare Volumen aus der Simulation mit dem OPLS-Modell stimmen mit experimentellen recht gut überein. Bei Marchese et al. fehlen jegliche Vergleiche mit Messwerten. Interessant sind dort die Aussagen über die Hydratation des Formylwasserstoffs. Fünf Wassermoleküle (der ersten Hydrathülle) umgeben das Atom wie ein Schirm. Wasserstoffbrückenbindungen bildet es aber nicht[79].

Mit Hilfe der Hayes-Stone intermolekularen Störungstheorie (IMPT) bestimmten Mitchell und Price[94] den Energieunterschied zwischen den intermolekularen Wechselwirkungen in den Reinsubstanzen und denen in der Mischung von Formamid mit Wasser, welcher mit 0,85 kJ/mol sehr gering ist. Die Wasserstoffbrücke des Wassers zum Carbonylsauerstoff ist stärker als zu einem Amidwasserstoff (s. a. Migron und Marcus).

Puhovski und Rode untersuchten die Mischung mit MD-Simulationen im NVT -Ensemble mit den T-Modellen für Formamid und Wasser (Struktur: [108], dynamische Eigenschaften: [109]). Sie simulierten fünf Mischungen über den gesamten Konzentrationsbereich mit jeweils insgesamt 216 Teilchen für 20 ps nach 100 ps Äquilibration. Die berechneten dynamischen Größen (wie die Korrelationszeit für die Reorientierung oder Selbstdiffusionskoeffizienten) stimmen mit den verglichenen experimentellen Daten sehr gut überein. Die Zusammensetzung der Solvathüllen entspricht der im gesamten System, wie es in einer idealen Mischung sein sollte. Die Verteilung der Gesamtbindungsenergie der Wassermoleküle untereinander, weist bei der niedrigsten Konzentration ($x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,17$) zwei Peaks auf, was auf zwei „Arten“ Wasser hinweist. Einmal welche, die die originale Wasserstruktur behalten haben, und zweitens, welche sich zu den anderen Wassermolekülen in energetisch ungünstiger Position befinden. Ihre Analyse der H-Brücken und der Dipolkorrelationsfunktionen ergibt, dass sich die Struktur zwischen den Molekülen mit der Konzentration kaum ändert. Mit der Ausnahme von geringen Konzentrationen von Wasser, bei der sich die Wasserstoffbrückenbildung unter den Formamidteilchen deutlich verändert. Umgekehrt ändert sich das Wassernetzwerk auch bei geringen Formamidkonzentrationen kaum.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

Mit dem TIP4P Wassermolekülmodell und seinem eigenen Formamidmodell (s. o.) führte Cordeiro et al.[23] MC-Simulationen im NpT -Ensemble bei 308 K durch. Es werden nur die Paarverteilungsfunktionen der Wasserstoffbrücken bildenden Sites gezeigt und keine quantitativen Aussagen getroffen.

Elola und Ladanyi[26] führten mit dem SPC/E-Wasser und dem OPLS-Formamid MD-Simulationen über den gesamten Konzentrationsbereich durch (500 Teilchen insgesamt, NVE , 200 ps Äquilibration und 1 ns Produktion, Zeitschritt 3 fs). Zum Vergleich benutzten sie noch das TIP4P/2005-Wassermolekülmodell, das aber keine signifikanten Unterschiede bewirkte. Die Autoren kommen durch die Auswertung der Paarverteilungsfunktion, der Paarenergieverteilung und der Tetraederordnung zum Schluss, dass die Struktur um ein Wassermolekül durch Formamid nur jenseits der nächsten Nachbarn gestört wird. Zudem bleibe der lokale Molenbruch von Wasser um das Wasser immer höher als die Konzentration im Gesamtsystem. Jenseits der nächsten Nachbarn würde das H-Brückennetzwerk allerdings zerstört, da die mittlere Anzahl der Wasserstoffbrücken pro Wassermolekül und zwischen Wassermolekülen mit steigender Formamidkonzentration sinkt. Außerdem würde sich aus der Analyse der H-Brückenverteilung zwischen verschiedenen Molekülen ergeben, dass sich nicht nur ein Wasser/Formamid-Dimer bildet, sondern auch Komplexe zweier Formamidteilchen mit einem Wasser (bei hoher Formamidkonzentration) und eines Formamids mit zwei Wassermolekülen (bei niedriger Formamidkonzentration) in bedeutenden Mengen entstehen.

Zoranić et al.[154] haben Kirkwood-Buff-Integrale aus MD-Simulationen (NpT , 50 ps, SPC/E für Wasser und Cordeiro-Modell für Formamid) von insgesamt 2048 Teilchen über den gesamten Konzentrationsbereich ausgerechnet. Die Mischungen seien mikroheterogen. Allerdings könnten das die Kirkwood-Buff-Integrale nicht belegen, da dazu die Simulationen zu kurz und die Integrale noch nicht konvergiert seien.

3.1.3 Fragestellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Struktur des Formamids und seiner Mischungen mit Wasser. Zusätzlich soll die Dielektrizitätskonstante bestimmt werden. Im Hinblick auf die bisher veröffentlichten Arbeiten wird besonderes Augenmerk auf die Solvation des Stickstoffs und des Formylprotons (hydrophobe Hydratation, s. Marchese et al.[85]) gelegt. Ebenso wird untersucht, ob die Beobachtungen von Elola/Ladanyi und Puhovski/Rode reproduziert bzw. durch andere Analysemethoden erweitert werden können. Bei letzterer Arbeit ist die starke Änderung der Struktur bei niedriger Wasserkonzentration bemerkenswert. Zu klären ist außerdem der Anteil der Ringdimere, sowohl zwischen zwei Formamidmolekülen als auch das zwischen Formamid und Wasser, sofern dieses überhaupt auftritt. Nachdem nur über den *cis*-Wasserstoff im Formamid das Ringdimer gebildet werden kann und über den *trans*-Wasserstoff die lineare Kette, soll die Struktur der Wasserstoffbrücke beider Amidprotonen differenziert untersucht werden.

3.2 Simulationsdetails

Es wurden fünf Mischungen unterschiedlicher Konzentrationen und die beiden Reinstoffe simuliert. Die Konzentrationen betrugen bzgl. des Molenbruches von Formamid $x_{\text{FA}} = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$ und $0,9$.

Aufgrund folgender Erwägungen wurden die Formamidmodelle ausgewählt. Die interne Rotation dürfte nach den Ergebnissen aus den experimentellen und theoretischen Arbeiten[62, 25, 80, 51] und den Simulationen von Puhovski und Rode[110] nicht relevant sein. Das polarisierbare Modell von Gao et al.[38] und das Modell von Schoester et al.[126] verbessern die Ergebnisse zumindest für die Struktur nicht merklich und benötigen deutlich mehr Rechenzeit. Das T-Modell und das *ab initio*-Modell von Puhovski et al.[111] entspricht nicht dem Lennard-Jones/Coulomb-Potential, so dass die Kombination mit dem SPC/E-Modell, das wegen der Vergleichbarkeit mit dem 1,4-Dioxan/Wasser-System eingesetzt wird, schwierig werden würde.

Zum einen wird das OPLS-Modell benutzt[60]. Es vereinigt den Carbonylkohlenstoff und das daran gebundene Wasserstoffatom zu einem Site, woraus sich für Formamid dann fünf Sites ergeben. Dieser Wasserstoff bildet nur sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen aus[79], weshalb diese Vereinigung eine gute Näherung erwarten lässt. Auf der anderen Seite ist auch die Solvation dieses Sites interessant[85]. Deswegen wird das von Cordeiro auch in Hinblick auf diese (schwache) Wechselwirkung entwickelte Modell eingesetzt. Es besitzt für alle sechs Atome Potentialparameter[22]. Im Anhang finden sich die Parameter und die Geometrie der beiden Potentialmodelle, die bis auf die CH-Gruppe identisch ist.

Das verwendete Wassermmodell SPC/E wurde bereits in sehr vielen Arbeiten verwendet, wodurch die Schwächen und Stärken gut bekannt sind[46]. Es liefert unter Standardbedingungen für die meisten Eigenschaften von Wasser sinnvolle Werte. In [26] wurden Formamidmischungen auch mit dem TIP4P-Wassermmodell untersucht. Die Ergebnisse weisen keine signifikanten Unterschiede auf, zumindest nicht, was die Struktur betrifft.

Die Simulationen wurden ähnlich wie die von Elola und Ladanyi[26] durchgeführt. Mit dem OPLS-Modell wurden obengenannte Konzentrationen mit jeweils insgesamt 1000 Teilchen (Elola/Ladanyi 500) simuliert, um die Auswirkungen der Systemgröße zu testen. Für das Cordeiro-Modell wurde das System auf 500 Teilchen verkleinert, auch weil sich dadurch die Rechenzeit mehr als halbieren ließ. Alle Simulationen wurden im *NVE*-Ensemble mit Ewaldsummation durchgeführt. Die Äquilibrationsphase betrug 200 ps und der Produktionslauf 1 ns bei einem Zeitschritt von 1 fs. Die mittlere Temperatur betrug jeweils um die 300 K.

3.3 Struktur des reinen Formamid

3.3.1 Radiale Paarverteilungsfunktionen[10]

Die Struktur am stärksten beeinflussen dürften die Wasserstoffbrückenbindungen, die sich hauptsächlich zwischen dem Sauerstoff und den Amidwasserstoffatomen

3 Formamid-Wasser-Mischungen

bilden. Abbildung 3.3 zeigt die Paarverteilungsfunktionen zwischen diesen Sites für beide Modelle[10]. Der Übersichtlichkeit halber wurde hier nur beim Cordeiro-Modell zusätzlich zwischen den beiden Amidwasserstoffen unterschieden. Tabelle 3.2 fasst die wichtigsten Daten der Kurven zusammen. Die Unterschiede zwischen den Modellen sind geringfügig. Die Position des ersten Peaks (auch des darauf folgenden Minimums) ist identisch. Die Koordinationszahlen des *cis*- und *trans*-Wasserstoffs des Cordeiro-Modells summieren sich auf 1,96 und sind von den 1,98 des OPLS-Modell nur unwesentlich verschieden. Für die Definition der Wasserstoffbrückenbindung wird der Abstand des Minimums von 2,72 Å benutzt (nach z. B. [60, 26]). Beim zweiten Peak weicht die *cis*-Kurve von den beiden anderen in Position (größeres r) und Höhe (niedriger) etwas ab. Es ergibt sich eine kombinierte Koordinationszahl von nur 7,28 für das Cordeiro-Modell im Vergleich zu 7,51 beim OPLS-Modell. Ebenfalls unterschiedlich zeigt sich die *cis*-Kurve bei noch größeren Abständen. Bei $r = 5,52$ Å befindet sich ein dritter Peak, der etwa 1 Å vor dem der anderen Kurven liegt und ausgeprägter ist. Dies bewirkt für die Gesamtkurve eine Schulter, die etwas deutlicher ist als im OPLS-Fall. Die Unterschiede in den Kurven sind aber insgesamt sehr gering. Das OPLS-Modell bewirkt eine leicht stärkere Strukturierung der ersten Solvathülle, was man an den etwas größeren Koordinationszahlen und den höheren Peaks und niedrigeren Minima erkennt. Der Grund dafür dürfte in den etwas höheren Partialladungen an den O- und H_N-Sites des OPLS-Modells liegen. Der *trans*-Wasserstoff findet sich ungefähr 10 % häufiger um den Sauerstoff als das *cis* (Koordinationszahl 1,03 zu 0,93), was durch die NMR-Messungen von Hinton und Ladner[49] bestätigt wird (die Lage der Wasserstoffe sind in dieser Arbeit umgekehrt definiert!). Im Übrigen befindet sich der zweite Peak an der Stelle, wo ein Amidwasserstoff liegt, wenn der andere Amidwasserstoff mit einem Carbonylsauerstoff eine Wasserstoffbrücke bildet, so dass der Winkel \angle NHO 180° beträgt. Allerdings gilt das genau genommen nur für den Fall, dass der *trans*-Wasserstoff die Brücke bildet. Im anderen Fall nämlich rückt der Peak etwas näher (3,42 Å statt 3,47 Å), was bedeutet, dass \angle NHO im Mittel ein wenig kleiner als 180° sein muss.

Denkbar ist auch eine Wasserstoffbrücke zwischen den Amidwasserstoffatomen und dem Stickstoff. Die Paarverteilungskurven zeigen erst bei ungefähr 4 Å einen Peak (Abbildung 3.4 und Tabelle 3.3). Das ist viel zu groß für eine Wasserstoffbrückenbindung, vergleicht man den Wert mit dem maximalen Abstand von 2,72 Å zwischen Amidwasserstoff und Sauerstoff.

Die Unterschiede in den Modellen sind wieder nur marginal. Beim Cordeiro-Modell beginnt der erste Peak bei etwas geringeren Abständen. Die Lage der Maxima und Minima ist aber gleich. Die Koordinationszahl zeigt nur kleinste Unterschiede. Die Form und die Lage des ersten Peaks ist für die beiden Wasserstoffe unterschiedlich. Beide Peaks scheinen aber aus zwei überlagerten Peaks zu bestehen. Während beim *cis*-Wasserstoff die Peaks nahezu gleich groß sind und bei etwas niedrigeren Abständen liegt, zeigt sich beim *trans*-Wasserstoff nur eine Schulter an dem Peak.

3.3 Struktur des reinen Formamid

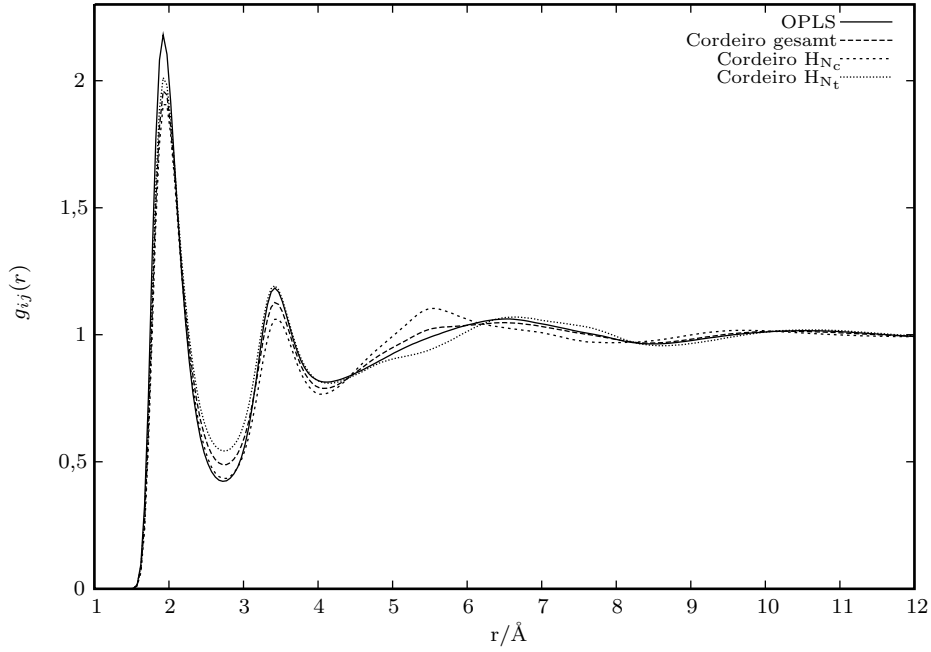


Abbildung 3.3: Die Paarverteilungsfunktionen zwischen Sauerstoff und Amidwasserstoff im reinen Formamid. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur beim Cordeiro-Modell zwischen den Wasserstoffsites unterschieden. Auffällig ist das dritte Maximum bei 5,52 Å für den *cis*-ständigen Wasserstoff.

Tabelle 3.2: Positionen der Peaks der Paarverteilungskurven im reinen Formamid für Sauerstoff zu Amidwasserstoff und die entsprechenden Koordinationszahlen (KOZ). Im Cordeiro-Modell wurden die Wasserstoffe nach Position unterschieden.

	OPLS		Cordeiro-Modell					
	$r/\text{\AA}$	$g_{ij}(r)$	<i>cis</i>		<i>trans</i>		gesamt	
	$r/\text{\AA}$	$g_{ij}(r)$	$r/\text{\AA}$	$g_{ij}(r)$	$r/\text{\AA}$	$g_{ij}(r)$	$r/\text{\AA}$	$g_{ij}(r)$
1. Maximum	1,92	2,18	1,92	1,91	1,92	2,01	1,92	1,96
1. Minimum	2,72	0,42	2,72	0,43	2,72	0,54	2,72	0,49
1. KOZ		1,98		0,93		1,03		1,96
2. Maximum	3,42	1,18	3,47	1,06	3,42	1,19	3,42	1,13
2. Minimum	4,12	0,81	4,02	0,77	4,17	0,81	4,07	0,79
2. KOZ		7,51		3,26		4,02		7,14
3. Maximum	6,57	1,06	5,52	1,10	6,66	1,07	6,51	1,05

3 Formamid-Wasser-Mischungen

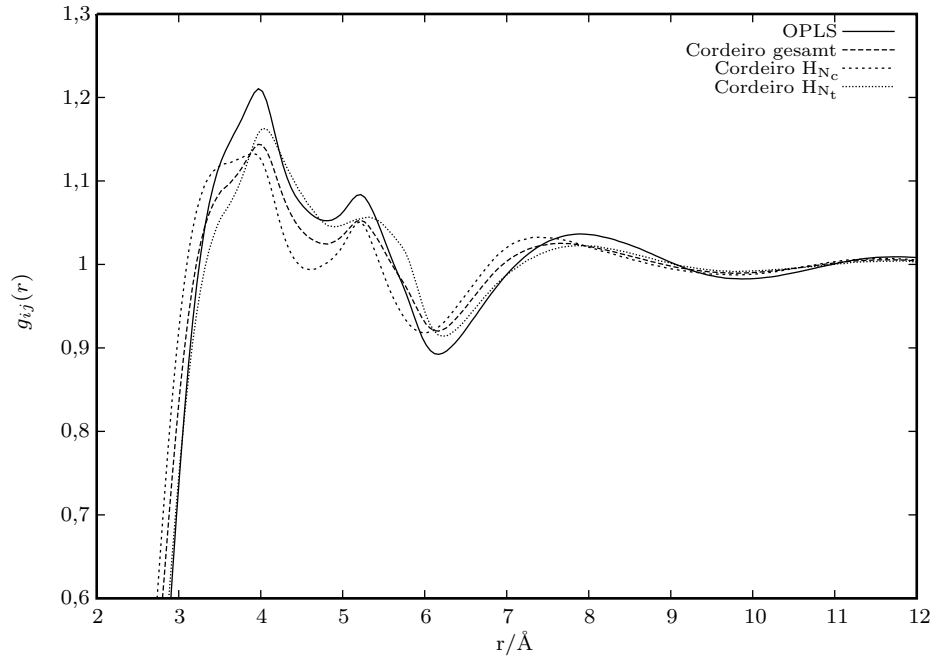


Abbildung 3.4: Die Paarverteilungsfunktionen zwischen Stickstoff und Amidwasserstoff im reinen Formamid. Wieder wurde nur beim Cordeiro-Modell zwischen den Wasserstoffsites unterschieden.

Tabelle 3.3: Positionen der Peaks der Paarverteilungskurven im reinen Formamid für Stickstoff zu Amidwasserstoff und die entsprechenden Koordinationszahlen (KOZ). Im Cordeiro-Modell wurden die Wasserstoffe nach Position unterschieden.

	OPLS		Cordeiro-Modell					
	$r/\text{\AA}$	$g_{ij}(r)$	<i>cis</i>		<i>trans</i>		gesamt	
	$r/\text{\AA}$	$g_{ij}(r)$	$r/\text{\AA}$	$g_{ij}(r)$	$r/\text{\AA}$	$g_{ij}(r)$	$r/\text{\AA}$	$g_{ij}(r)$
1. Maximum	3,97	1,21	3,92	1,13	4,02	1,16	3,97	1,14
1. Minimum	4,82	1,05	4,62	0,99	4,92	1,05	4,82	1,02
1. KOZ	12,67		5,46		6,73		12,57	
2. Maximum	5,22	1,08	5,22	1,05	5,32	1,06	5,22	1,05
2. Minimum	6,17	0,89	6,02	0,92	6,22	0,91	6,17	0,92
2. KOZ	28,28		12,95		14,51		28,17	

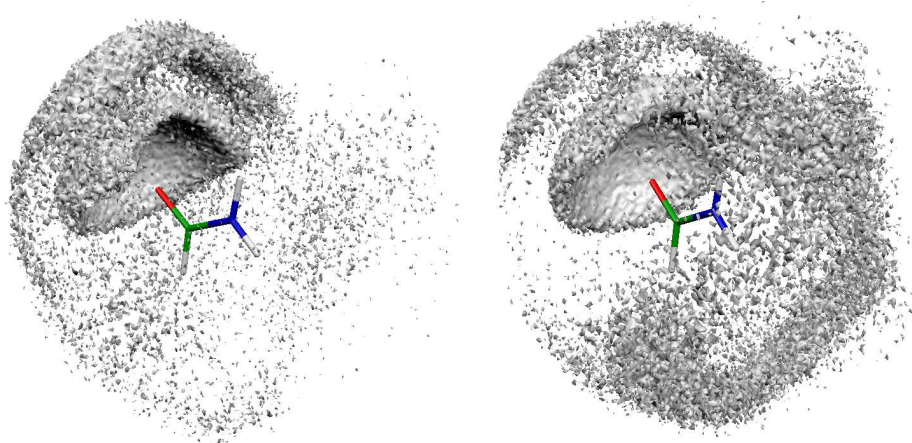


Abbildung 3.5: Räumliche Verteilung der *trans*- (links) und der *cis*-Amidwasserstoffe (rechts) um den Stickstoff bis zum ersten Minimum. Der Doppelpeak in der Paarverteilungskurve stammt von den zum Carbonylsauerstoff gebundenen Wasserstoffen sowie von den Molekülen, die am Amidwasserstoff gebunden sind. (Cordeiro-Modell)

Abbildung 3.5 zeigt die räumliche Verteilung der Amidwasserstoffe des ersten Doppelpeaks um den Stickstoff also zwischen 2 \AA und $4,92 \text{ \AA}$, jeweils für den *cis*- und *trans*-ständigen Wasserstoff. Die Doppelpeaks in der N-H-Verteilungskurve rühren einmal von den Wasserstoffen her, die am Carbonylsauerstoff gebunden sind (erster Peak, die „Kappe“ links oben). Der zweite Peak setzt sich wiederum aus zwei verschiedenen Anteilen zusammen. Erstens aus dem einen Amidwasserstoff, wenn der andere eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Sauerstoff bildet, was der Grund für die zwei Peaks in der O-H_N-Kurve ist ($0,8 \text{ \AA}$ Abstand, s. o.). Im Bild entspricht das dem „Kranz“ um die Kappe. Zweitens sind die Amidwasserstoffe eines Moleküls, das sich über seinen Carbonylsauerstoff an die Amidwasserstoffe des anderen Moleküls bindet, nahezu ebensoweit entfernt (rechts unten im Bild für den *cis*-Wasserstoff). In dieser Hinsicht unterscheiden sich die beiden Amidwasserstoffe. Der *trans*-Wasserstoff befindet sich häufiger direkt über und unter der Molekülebene als der *cis*-Wasserstoff (die Ebene des Moleküls durchdringt die Zeichenebene von rechts vorne nach links hinten). Während also die beiden Wasserstoff durch die Wasserstoffbrücke zum Sauerstoff den gleichen Raum einnehmen, sind sie im übrigen Raum um das Molekül eher voneinander getrennt. Außerdem ist keine Ausrichtung auf den Stickstoff zu sehen.

Das Wasserstoffsites am Carbonylkohlenstoff hat nur eine geringe positive Partialladung (im Cordeiro-Modell). Die Paarverteilungsfunktionen zum Sauerstoff und zum Stickstoff zeigen niedrige Peaks bei Abständen über 3 \AA , was H-Brücken ausschließt (Abbildung 3.6). Die Form des ersten Peaks in der Stickstoffkurve ist der der Amidwasserstoff-Stickstoff-Kurve sehr ähnlich, nur um ca. $0,7 \text{ \AA}$ ver-

3 Formamid-Wasser-Mischungen

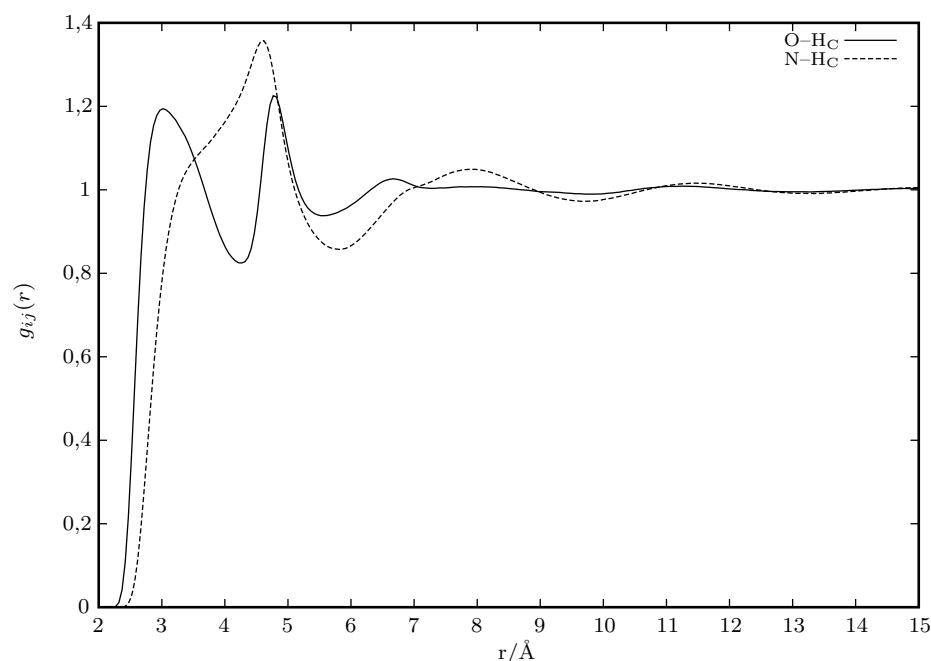


Abbildung 3.6: Die Paarverteilungsfunktionen zwischen dem Formylwasserstoff und dem Sauer- bzw. Stickstoff im reinen Formamid mit dem Cordeiro-Modell.

setzt. Der Abstand vom Sauerstoff zum Formylwasserstoff betrüge $3,74 \text{ \AA}$, wenn das Formamidmolekül über den *trans*-Wasserstoff an diesen Sauerstoff gebunden wäre, bzw. $4,92 \text{ \AA}$ im Falle des *cis*-Wasserstoffs. Beide Abstände liegen zwar innerhalb der Ausdehnung der Peaks, aber doch deutlich entfernt vom Maximum, beim *trans*-Wasserstoff noch mehr als beim *cis*.

Im OPLS-Modell wird der Formylwasserstoff nicht explizit berücksichtigt, so dass ein Vergleich der Paarverteilungsfunktionen hier nicht möglich ist. Die Sauerstoffsites, die den Formylwasserstoff umgeben, finden sich logischerweise in der Paarverteilungskurve zwischen C- (bzw. CH- für das OPLS-Modell) und O-Site wieder. Ein Vergleich der räumlichen Anordnung der Sites im ersten Peak dieser Kurven zeigt interessante Unterschiede zwischen den Modellen (Abb. 3.7, linke Seite OPLS, rechts Cordeiro-Modell). Gemeinsam sind ihnen die klar strukturierten Bereiche um die Amidwasserstoffe (jeweils im rechten und mittleren Teil der Bilder), mit denen die Sauerstoffe Wasserstoffbrückenbindungen bilden, und außerdem zu den zwei oben genannten Peaks der O-H_C-Paarverteilungsfunktionen beitragen. In nahezu gleichem Abstand befinden sich weitere Sauerstoffe (links in den Bildern), die aber das H_C- bzw. CH-Site umgeben. Diese Bereiche sind im Vergleich zu den ersteren diffuser, im OPLS-Modell obendrein noch weniger struk-

3.3 Struktur des reinen Formamid

Tabelle 3.4: Positionen der Peaks der Paarverteilungskurven im reinen Formamid für das Formylwasserstoff zu Sauer- und Stickstoff und die entsprechenden Koordinationszahlen (KOZ). (Cordeiro-Modell)

	H _C -O		H _C -N	
	$r/\text{\AA}$	$g_{ij}(r)$	$r/\text{\AA}$	$g_{ij}(r)$
1. Maximum	3,02	1,19	4,62	1,36
1. Minimum	4,27	0,82	5,82	0,86
1. KOZ	3,94		11,84	
2. Maximum	4,77	1,22		
2. Minimum	5,52	0,94		
2. KOZ	9,84			

turiert, ähnlich einem Teil einer Kugelschale. Das zusätzliche H-Site im Cordeiro-Modell bewirkt eine stärkere Strukturierung in diesem Bereich. Er ähnelt aber in beiden Fällen einer hydrophoben Solvation.

3.3.2 Paarenergieverteilungen

Durch eine Wasserstoffbrückenbindung sinkt die Paarwechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen. Die Verteilung dieser Energie für beide Modelle zeigt Abbildung 3.8[10]. Wegen der unterschiedlichen Systemgrößen (500 Teilchen Cordeiro und 1000 Teilchen OPLS) ist die Skalierung für die beiden Kurven unterschiedlich (der ungebundene bzw. schwach wechselwirkende Anteil um 0 kJ/mol ist bei einem größeren System größer). Bei beiden Modellen tritt ein Bereich mit sehr geringer Häufigkeit auf. Er beginnt bei $-54,0$ (Cordeiro) bzw. $-58,6$ kJ/mol (OPLS) und endet bei $-32,8$ (Cordeiro) bzw. $-34,0$ kJ/mol (OPLS). Die OPLS-Kurve zeigt ein lokales Minimum bei $-19,6$ kJ/mol. Dieser Wert wird als Bedingung für die Existenz der Wasserstoffbrückenbindung in Verbindung mit der Entfernung verwendet (s. u.). Um für das Cordeiromodell einen entsprechenden Energiewert zu ermitteln, wird die Paarenergieverteilung für die nächsten vier Nachbarn betrachtet, weil Formamid vier Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden könnte (nach [26]).

Aus der Schwerpunkt-Schwerpunkt-Paarverteilungskurve lässt sich die Koordinationszahl bezüglich des Abstandes berechnen. Bis zu dem Abstand, bei dem die Koordinationszahl den Wert vier annimmt, finden sich im Mittel vier Formamidmoleküle (eigentlich nur deren Schwerpunkte). Im Cordeiromodell ergibt sich für den Abstand $4,325 \text{\AA}$, genauso wie beim OPLS-Modell. Die Paarenergieverteilung für die Moleküle, deren Schwerpunkte maximal diesen Abstand voneinander entfernt sind, zeigt ein Minimum bei $-20,0$ kJ/mol für das Cordeiromodell (Abbildung 3.9). In dieser Abbildung sind außerdem Beispielkonfigurationen für die Moleküle bei den entsprechenden Paarenergien gezeigt. Bei der niedrigsten Energie (Konfiguration A) bilden die zwei Moleküle ein regelmäßiges Ringdimer mit

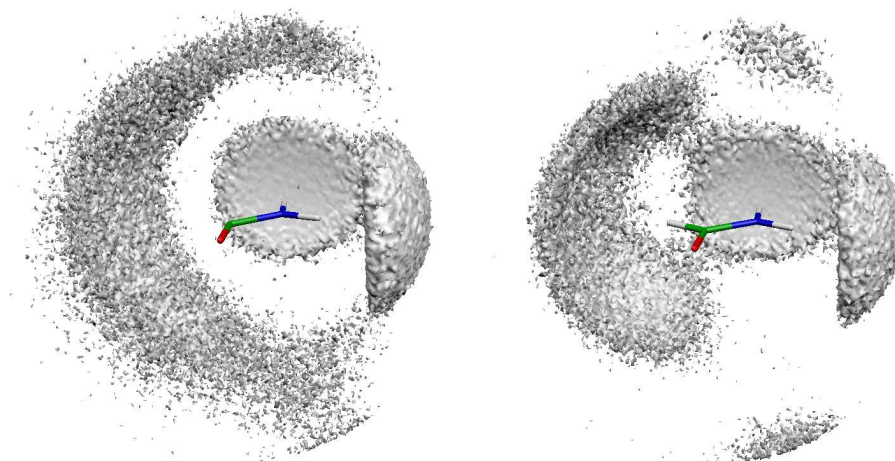


Abbildung 3.7: Räumliche Verteilung des Sauerstoffs um den Kohlenstoff zwischen 0 und 5,3 Å (erster Peak in der entsprechenden Paarverteilungskurven). *Links:* OPLS-Modell. *Rechts:* Cordeiro-Modell. Die Sauerstoffsites, die mit den Amidwasserstoffen Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, sind bei beiden Modellen fast identisch verteilt (Bild mitte und rechts). Anders die, die sich um den Formylwasserstoff bzw. das CH-Site (OPLS) befinden.

einem Bindungsabstand von 1,85 Å und einem Bindungswinkel ($\angle\text{HNO}$) von 0° . Anordnung B ist ebenfalls ein Ringdimer, bei dem aber das rechte Molekül verdreht ist, so dass die Bindungswinkel nicht mehr die „idealen“ 0° betragen. Zudem ist der Abstand der vorderen Bindung vergrößert (2,1 Å). Bei $-32,0\text{ kJ/mol}$ (C) gibt es nur noch eine H-Brücke. Der Abstand des Wasserstoffsites zum Sauerstoffsites im hinteren Bereich liegt bei 3,0 Å, was zu lang für eine Wasserstoffbrücke ist. Konfiguration D ($-23,0\text{ kJ/mol}$) dagegen erinnert überhaupt nicht mehr an ein Ringdimer. Der Bindungsabstand beträgt aber wieder 1,85 Å, allerdings bei einem Winkel ($\angle\text{HNO}$) von 21° . Die Beispielanordnung am Minimum ($-20,0\text{ kJ/mol}$) hat einen Abstand zwischen H- und O-Site von 2,2 Å. Der Winkel ist aber schon relativ stumpf. Das wäre nach der (rein) geometrischen Definition ($\angle\text{HNO} \leq 30^\circ$, s. u.) keine Wasserstoffbrücke mehr ($\angle\text{HNO(E)} = 35,5^\circ$). Umgekehrt würde nach der geometrischen Definition Konfiguration G eine H-Brücke enthalten ($r_{\text{OH}} = 1,79\text{ Å}$ und $\angle\text{HNO} = 23,0^\circ$), aber nicht nach der energetischen, da sie mit $-14,2\text{ kJ/mol}$ über der Grenze von $-20,0\text{ kJ/mol}$ liegt.

Die Bilder zeigen nur Beispielskonfigurationen bei den entsprechenden Paarenergien, die jedoch nicht als repräsentativ angenommen werden können. Je höher die Paarenergie ist, desto größer ist auch die Anzahl der Konfigurationen, die diese Energie aufweisen.

3.3 Struktur des reinen Formamid

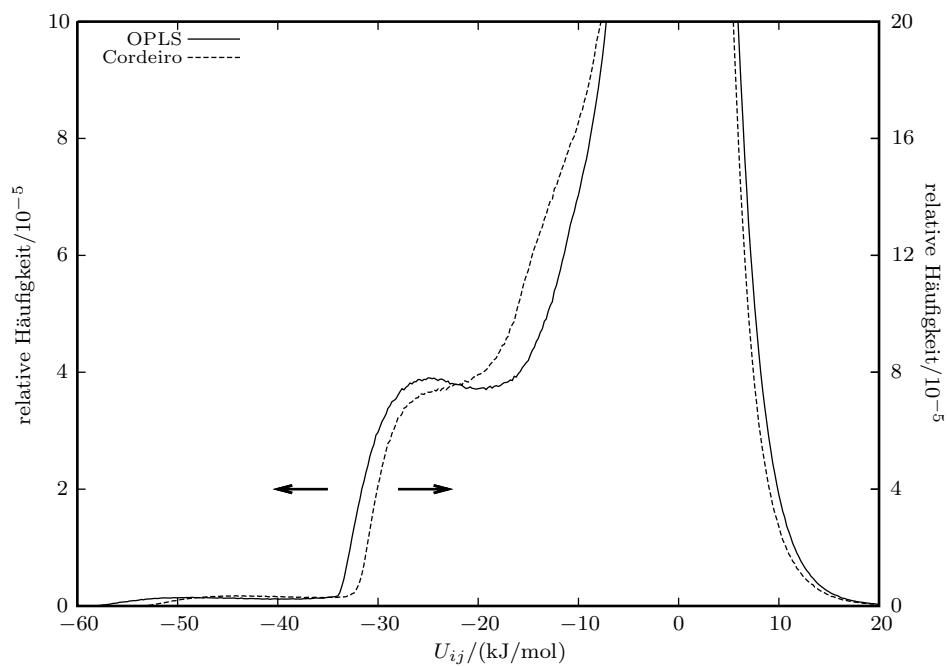


Abbildung 3.8: Paarenergieverteilung im reinen Formamid für beide Modelle. Aufgrund der unterschiedlichen Systemgröße (1000 Teilchen beim OPLS- und 500 beim Cordeiromodell) sind die Kurven verschieden skaliert. Das OPLS-Modell zeigt im Gegensatz zum Cordeiromodell ein Minimum, welches bei etwa $-19,6$ kJ/mol liegt. Die Energien unter $-34,0$ (OPLS) bzw. $-32,8$ kJ/mol (Cordeiro) können nur Ringdimere haben.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

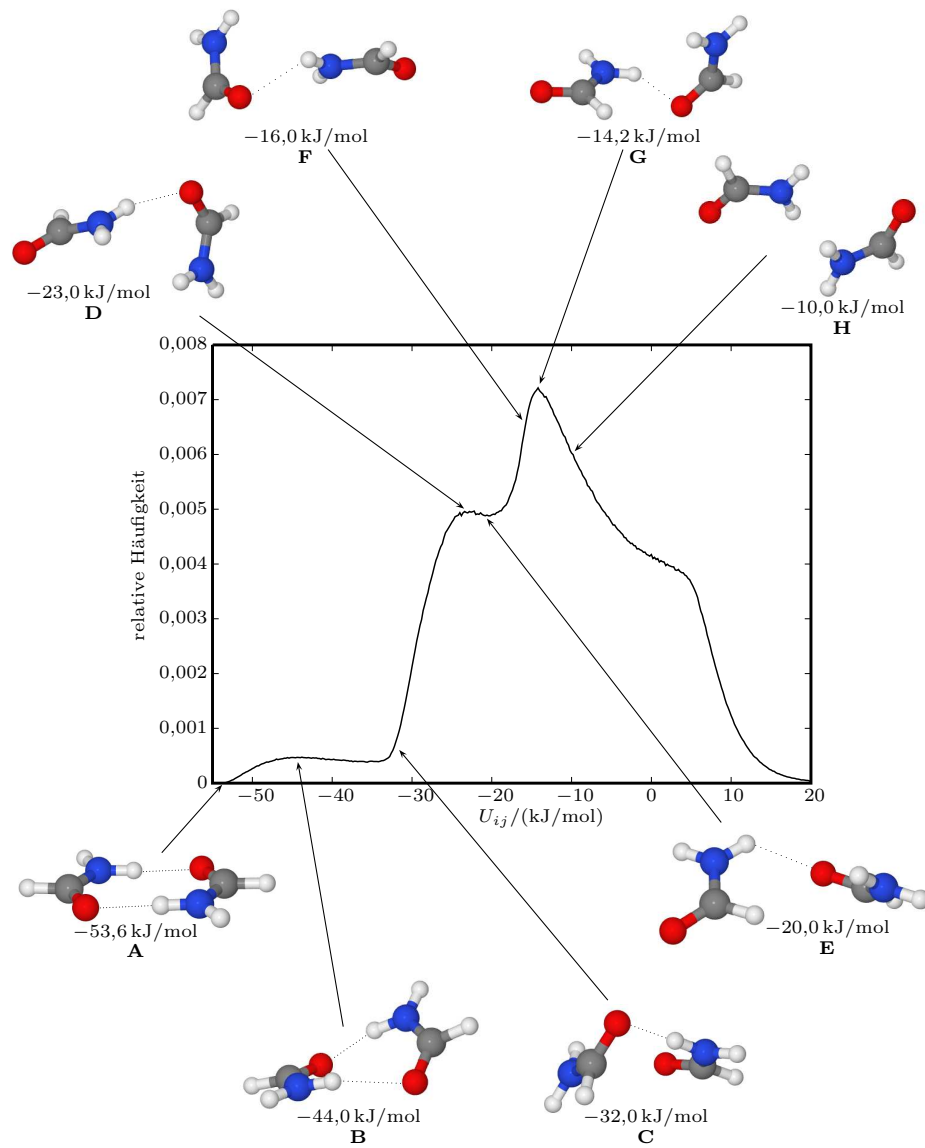


Abbildung 3.9: Paarenergieverteilung zu den vier nächsten Nachbarn (siehe Text!) und Beispielkonfigurationen für bestimmte Abschnitte bzw. Punkte der Kurve. (Cordeiromodell)

3.3.3 Wasserstoffbrückennetzwerk

Für die Existenz einer Wasserstoffbrücke werden hier zwei Definitionen bzw. Kriteriensätze verwendet: eine (rein) geometrische und eine energetische. Die Bedingungen sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Der Abstand ergibt sich, wie schon erwähnt, aus dem ersten Minimum der entsprechenden Paarverteilungsfunktion. Abbildung 3.10 zeigt die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Formamidmolekül[10]. Im Mittel ergeben sich daraus die Werte, die sich in Tabelle 3.6 finden. Es ist auffällig, dass sich die Werte und Verteilungen für das geometrische Kriterium bei beiden Modellen deutlich weniger unterscheiden als für das energetische. Der Wert von 2,1 für das Cordeiro-Modell unter der energetischen Bedingung würde das Bild der linearen Ketten unterstützen. Die Werte von 2,9 (Cordeiro, geometrisch) und 3,1 (OPLS, geometrisch) bedeuten dagegen, dass sich die Ketten verzweigen müssten, was ein dreidimensionales Netzwerk zur Folge hätte.

In Tabelle 3.6 sind zudem die Anteile der *cis*- und *trans*-ständigen Wasserstoffe aufgeführt. Wie schon erwähnt, unterscheiden sich diese beiden Atome in ihrer Koordinationszahl bezüglich des Sauerstoffsites um ungefähr 10 % (Tabelle 3.2). Bei den Wasserstoffbrücken ist der Unterschied sehr gering im Falle der geometrischen Definition, aber sehr groß, wenn das energetische Kriterium angewendet wird. Beim OPLS-Modell sinkt die Anzahl der Wasserstoffbrücken mit dem *cis*-Wasserstoff um ein Drittel, wird von der geometrischen zur energetischen Definition gewechselt. Für den *trans*-Wasserstoff ergibt sich ein Verlust von lediglich 5 %. Beim Cordeiro-Modell verhält es sich ähnlich, allerdings mit noch größeren Unterschieden: Von geometrisch nach energetisch verliert der *cis*-Wasserstoff fast die Hälfte seiner H-Brücken und der *trans*-Wasserstoff nur ungefähr 10 %. Nach dem geometrischen Kriterium bilden beide Wasserstoffe gleich viel H-Brücken.

Im Bereich unterhalb von $-34,0$ (OPLS) bzw. $-32,8$ kJ/mol (Cordeiro-Modell) liegen die Ringdimere. Der Anteil dieses Bereichs an der gesamten Verteilung, ergibt für das energetische Kriterium die Zahl der Ringdimere. Für das geometrische Kriterium kann er als Abschätzung dienen. Die tatsächliche Anzahl entspricht 89 % für das OPLS- bzw. 96 % für das Cordeiro-Modell. Der Winkel ϑ wird also in ein paar wenigen Konfigurationen in diesem Energiebereich überschritten.

Tabelle 3.5: Übersicht der Werte für die Bedingungen einer Wasserstoffbrückenbindung in reinem Formamid.

Geometrisch		Energetisch	
Größe	Wert	Größe	Wert
r_{OH}	$\leq 2,72 \text{ \AA}$	r_{OH}	$\leq 2,72 \text{ \AA}$
$\vartheta = \angle \text{HN} \cdots \text{O}$	$\leq 30^\circ$	U_{ij} (OPLS)	$\leq -19,6 \text{ kJ/mol}$
		U_{ij} (Cordeiro)	$\leq -20,0 \text{ kJ/mol}$

3 Formamid-Wasser-Mischungen

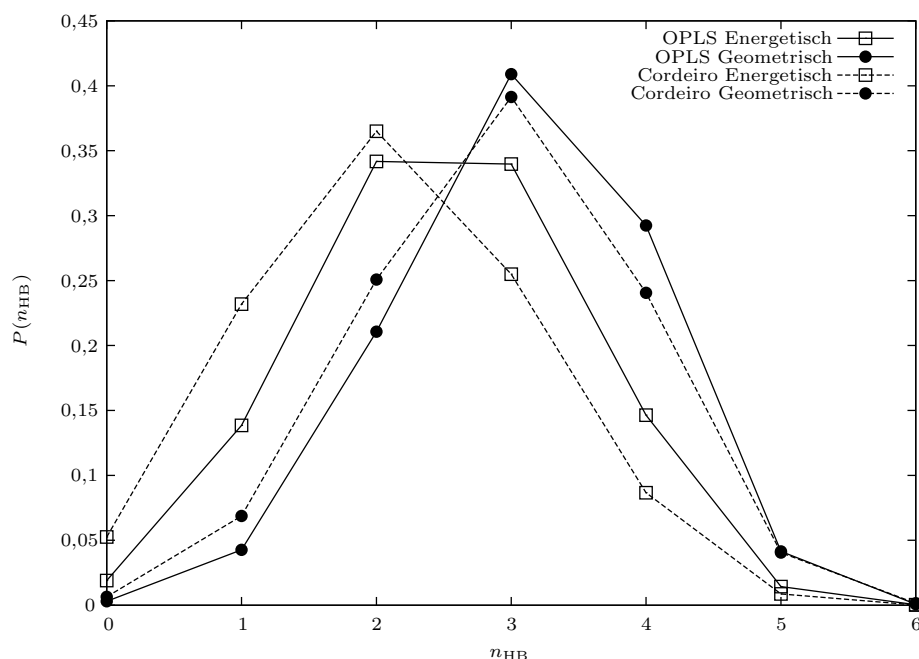


Abbildung 3.10: Die Verteilung der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindung pro Molekül für beide Modelle und beide H-Brückendefinitionen.

Die Ringdimere tragen mit 0,22 bis 0,28 H-Brücken pro Molekül bei. Das bedeutet, dass pro Molekül halb so viel Ringdimere existieren, da jedes Ringdimer zwei Wasserstoffbrücken bildet. Zum Beispiel: Nach dem geometrischen Kriterium gibt es 0,26 H-Brücken pro Molekül für das Cordeiro-Modell, die durch Ringdimere entstehen. Es sind also 0,13 Ringdimere pro Molekül oder anders ausgedrückt: 13% der Moleküle befinden sich in einem Ringdimer. Mit dem OPLS-Modell sind es nur 11%.

Clusterverteilung

Durch eine Wasserstoffbrücke verbinden sich mehrere Moleküle zu einem Cluster. Die Verteilung der Größe dieser Cluster zeigt Abbildung 3.11 (Oben: Cordeiro-Modell, unten: OPLS-Modell)[10]. Es ergibt sich für beide Kriterien und beide Modelle ein perkolierendes System. Bei einem unendlich ausgedehnten perkolierenden System würde die Verteilung wie $s^{-2,2}$ verlaufen, weswegen diese Kurve in der Abbildung eingezeichnet ist. Es gäbe dort einen unendlich großen Cluster, dessen Häufigkeit aber auch unendlich klein wird.

Hier liegt aber ein endliches System vor. Bei Perkolation gibt es einen großen Cluster, der das gesamte System durchzieht und fast alle Teilchen beinhaltet. Dieser Cluster ist in gewisser Weise ein Bruchteil des unendlich ausgedehnten Clusters

3.3 Struktur des reinen Formamid

Tabelle 3.6: Die durchschnittliche Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Formamidmolekül für beide Modelle, Definitionen und Amidwasserstoffe sowie der Beitrag der Ringdimere.

		Energetisch	Geometrisch	
OPLS	<i>cis</i>	1,03	1,53	
	– davon im Ringdimer		0,27	0,22
	<i>trans</i>	1,47	1,55	
	Gesamt	2,50	3,08	
Cordeiro	<i>cis</i>	0,79	1,45	
	– davon im Ringdimer		0,28	0,26
	<i>trans</i>	1,33	1,47	
	Gesamt	2,12	2,92	

des unbeschränkten Systems. Deswegen sind die Häufigkeiten der Cluster an der Grenze des endlichen Systems größer als dies im unendlich ausgedehnten System der Fall wäre. Das entspricht hier also dem Bereich bei knapp 500 (Cordeiro-Modell) bzw. 1000 (OPLS-Modell).

Die relativ hohe Häufigkeit der kleinen Cluster unter etwa 5 Molekülen resultiert daraus, dass es zu einem Cluster, der das gesamte System durchzieht, mehrere kleine Cluster in demselben System geben kann. In einem System mit 500 Teilchen könnte es z. B. einen Cluster der Größe 495 geben und die restlichen fünf Moleküle würden eigene Cluster mit der Größe 1 bilden. Damit wäre die Größe 1 fünfmal so häufig wie der große Cluster.

Das Problem einer Wasserstoffbrückendefinition

Die Verteilung der H-Brückenanzahl (Abbildung 3.10) zeigte, dass die beiden Formamidmodelle sehr ähnliche Ergebnisse für das geometrische Kriterium liefern, aber deutlich unterschiedliche für das energetische. Außerdem deuteten bereits die Beispielkonfigurationen in Abbildung 3.9 an, dass die beiden Kriterien nicht unbedingt dieselben Paare als über Wasserstoffbrücken gebunden einstufen. Es erscheint daher lohnenswert, mehr über die Anordnung der Moleküle zu erfahren, um die Plausibilität der Kriterien zu prüfen. Allerdings ist in jedem Falle eine Definition der Wasserstoffbrücke in gewisser Weise willkürlich. Die energetische Bedingung wäre insofern sehr praktisch, weil hier (wie für den Abstand) ein Minimum (der Paarenergieverteilung) als Kriterium verwendet wird, das weitaus weniger beliebig erscheint als die Obergrenze von 30° für den genannten Winkel.

Die meisten Autoren verwenden aber das geometrische Kriterium, vermutlich weil das der menschlichen Vorstellung einer Wasserstoffbrücke besser entspricht, als ein abstrakter Energiewert. Jorgensen und Swenson[60] benutzen das energetische Kriterium mit dem Hinweis auf einen früheren Artikel von Jorgensen et al.[58]

3 Formamid-Wasser-Mischungen

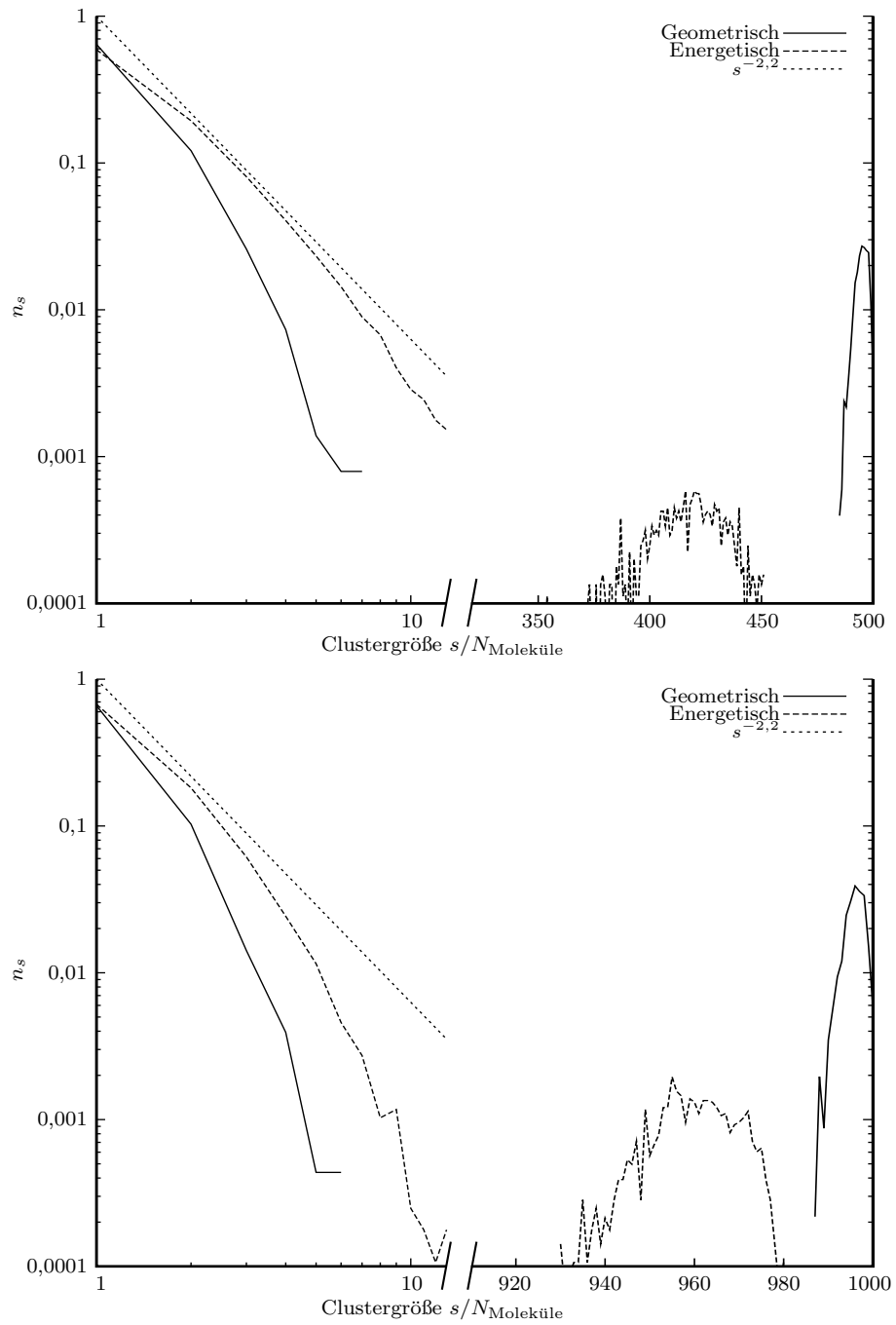


Abbildung 3.11: Die Verteilung der Clustergröße im Cordeiro-Modell (oben) und OPLS-Modell (unten) für beide Wasserstoffbrückendefinitionen. Für die energetische Definition werden die Cluster nicht ganz so groß. Dennoch perkolieren beide Systeme.

über Wassermoleküle. Es fehlt dort allerdings eine Begründung bzw. eine Quelle für das Kriterium. Es gilt also zu untersuchen, wie die Grundlage des energetischen Kriteriums (Paarenergie) mit der des geometrischen Kriteriums (Ausrichtung der Bindung über den Winkel beschrieben) zusammenhängt.

Zurück zur Paarenergieverteilung

Für beide Kriterien gilt dieselbe Beschränkung bezüglich des O–H_N-Abstandes. Die Paarenergieverteilung für Molekülpaaire, die diese Bedingung erfüllen, ist in Abbildung 3.12 (mit *total* gekennzeichnet) gezeigt. Beide Modelle zeigen eine vergleichbare Verteilung. Der Anteil der Ringdimere (in dieser Verteilung) beträgt 8,9 % (Cordeiro, bis –32,8 kJ/mol) bzw. 8,1 % (OPLS, bis –34,0 kJ/mol). Damit ergibt sich jeweils ein Anteil von 12,9 % (Cordeiro) bzw. 10,5 % (OPLS) an in Ringdimeren gebundenen Teilchen bezüglich der Gesamtzahl der nach dem energetischen Kriterium über Wasserstoffbrücken gebundenen Molekülpaaire.

Mit der zusätzlichen Bedingung $\vartheta \leq 30^\circ$ ergeben sich die anderen Kurven in Abbildung 3.12. Die Unterschiede zwischen den Modellen bleiben gering, wenn man von den exakten Energiewerten absieht. Die Gestalt ändert sich aber deutlich durch die weitere Einschränkung. Die senkrechte Linie deutet das energetische Kriterium an. Sie liegt bei –20,0 kJ/mol (Cordeiro)². Dadurch würde eine beträchtliche Menge Paare gezählt, bei denen ϑ nicht unter 30° liegt, und eine noch größere Anzahl nach dem geometrischen Kriterium gebundener Moleküle würde als nicht gebunden betrachtet. Im OPLS-Modell liegen 25 % der geometrisch gebundenen Paare über der Energieschranke, beim Cordeiro-Modell sogar 33 %. Im Gegenzug werden Konfigurationen als energetisch gebunden betrachtet, die nicht der geometrischen Bedingung entsprechen. Im OPLS-Fall wären das 0,8 geometrische Bindungen pro Molekül über der Energiegrenze, die 0,2 energetischen Bindungen pro Molekül gegenüberstehen, die ein zu großes ϑ aufweisen. Für das Cordeiro-Modell bedeutet die Anwendung des energetischen Kriteriums, 1,0 geometrische Bindungen zu verlieren, während 0,2 energetische hinzukommen.

Abbildung 3.13 zeigt die Paarenergieverteilungen für das Cordeiro-Modell, wieder mit dem maximalen O–H_N-Abstand von 2,72 Å sowie zusätzlich mit dem maximalen ϑ von 30° , allerdings für beide Amidwasserstoffe getrennt. Ausschließlich die *cis*-Wasserstoffe bilden die Wasserstoffbrücken im Ringdimer. Daher existiert die *trans*-Kurve unterhalb –34,0 kJ/mol nicht. Bildet ein *cis*-Wasserstoff kein Ringdimer, weist aber den genannten OH-Abstand auf, sind die Paarenergien deutlich höher als für ein *trans*-Wasserstoff. Bemerkenswert ist auch die Schulter in der *trans*-Kurve um die –20,0 kJ/mol. Ein ähnliches Bild (hier nicht gezeigt) ergibt sich für das OPLS-Modell, wenn auch die Energiewerte etwas niedriger liegen.

Das lokale Maximum der Gesamtpaarenergieverteilung in der OPLS-Kurve liegt bei etwa –25,0 kJ/mol (s. Abb. 3.8). Beim Cordeiro-Modell ergab sich ein Maximum erst nach der Einschränkung auf die vier nächsten Nachbarn (s. Abb. 3.9).

²Bei OPLS gilt, wie schon erwähnt, –19,6 kJ/mol, was aber im Bild keinen Unterschied machen würde.

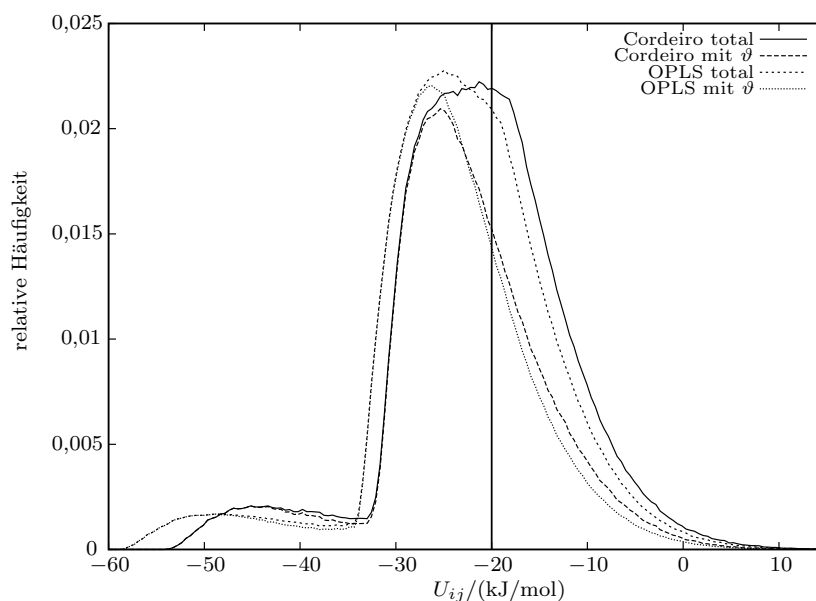


Abbildung 3.12: Paarenergieverteilung für beide Modelle, wenn der O–H_N-Abstand niedriger oder gleich 2,72 Å ist und zusätzlich wenn der Winkel ϑ maximal 30° beträgt. Die senkrechte Linie liegt auf dem Energiewert des energetischen Kriteriums.

Für letztere Kurve lässt sich eine Bandenanalyse mit Gaußverteilungen durchführen. Damit erhält man vier Banden. Die zweite entspricht der Bande, die das lokale Maximum der OPLS-Gesamtenergieverteilung verursachen würde. In der Abbildung 3.13 ist diese zweite Bande eingezeichnet. Obwohl die Verwendung der Normalverteilung eine starke Vereinfachung darstellt, passt diese Bande recht gut zur *trans*-Kurve mit der Winkeleinschränkung. Das Minimum, welches dem energetischen Kriterium zugrunde liegt, scheint daher näherungsweise quasi aus einer Bandenüberlagerung zu entstehen. Aus diesem Grund wäre dessen Verwendung durchaus plausibel, da der Punkt als Obergrenze der „H-Brückenbande“ angesehen werden könnte. Allerdings passen hierbei die *cis*-Wasserstoffe nicht dazu. Deren Maximum bei den höheren Energien scheint nicht groß genug, um in der Gesamtenergieverteilung sichtbar zu werden. Hier liegt auch ein Unterschied zwischen OPLS- und Cordeiro-Modell. Bei ersterem liegt das zweite Maximum der *cis*-Kurve energetisch deutlich näher am *trans*-Peak, beide liegen bei niedrigeren Energiewerten. In der Gesamtenergieverteilung bewirkt das nicht nur eine Schulter bei der „großen Bande“ um 0 kJ/mol, sondern ein Maximum, während beim Cordeiro-Modell die Maxima energetisch höher liegen und das (zweite) *cis*-Maximum weiter von *trans*-Maximum entfernt ist, so dass hier nur eine Schulter auftritt. In der Abbildung 3.12 ist die OPLS-Verteilung etwas weniger breit und

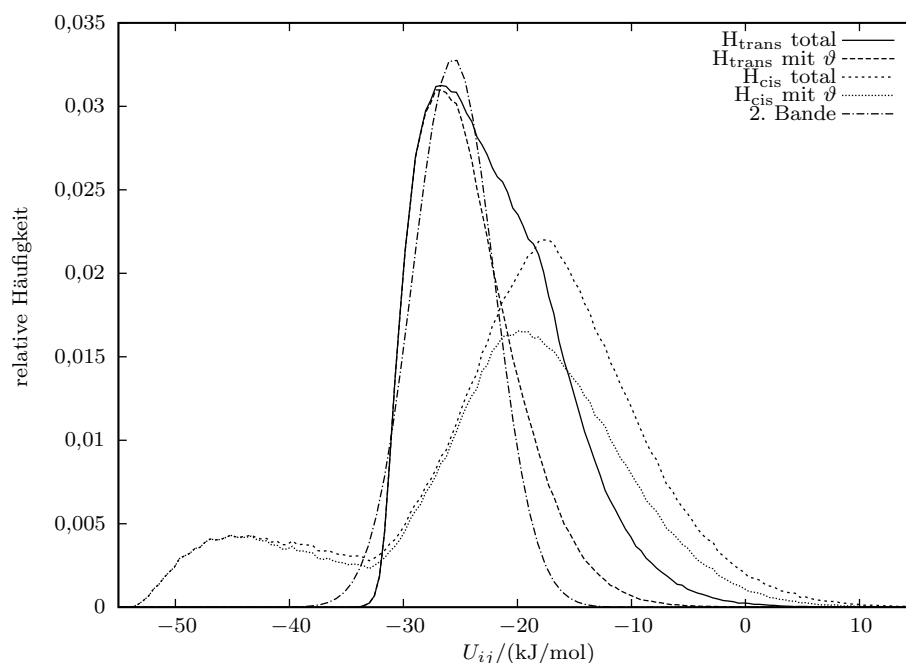


Abbildung 3.13: Die Paarenergieverteilungen für Molekülpaare, deren Abstand vom O-Site jeweils entweder zum *cis*- oder zum *trans*-Wasserstoff maximal $2,72 \text{ \AA}$ beträgt (*total*). Außerdem im Fall, dass zusätzlich $\vartheta \leq 30^\circ$ ist (*mit ϑ*). Hier für das Cordeiro-Modell, wobei das OPLS-Modell einen sehr ähnlichen Verlauf zeigt. Die Kurven sind nur auf der Energieachse leicht verschoben. Die fünfte Kurve ist das Ergebnis einer Bandenanalyse der Kurve aus Abbildung 3.9 (siehe Text).

das Maximum bei niedrigeren Energien. Die Cordeirokurve ist vergleichsweise breit und liegt etwa $3\text{--}4 \text{ kJ/mol}$ höher.

Interessant ist der Vergleich mit den Kurven für reines SPC/E-Wasser, da das energetische Kriterium auf den Erfahrungen mit Wasser beruht. Dementsprechend verändert sich durch die Einschränkung des Winkels nur wenig in der Paarenergieverteilung für Paare, deren O–H-Abstand maximal $2,43 \text{ \AA}$ beträgt (Abbildung 3.14). In diesem Abstand liegt beim SPC/E-Wasser das erste Minimum der O–H-Paarverteilungskurve. Das Energieminimum in der Gesamtpaarenergieverteilung liegt hier bei -13 kJ/mol . In der gezeigten Paarenergieverteilung liegen unter diesem Wert 83% (nur mit $r_{\text{OH}} \leq 2,43 \text{ \AA}$) bzw. 80% der Paare (wenn zusätzlich der Bindungswinkel $\angle \text{HOO}$ maximal 30° betragen darf). Es liegen hier nur 14% der geometrisch gebundenen Paare über der Energieschranke. Die H-Brückenbindungen pro Molekül liegen beim Wasser (unter den genannten Bedingungen) bei $3,57$ (geometrisch) und $3,14$ (energetisch). Durch die zusätzliche Energieschranke ergeben sich dann für ersteres $3,07$ Bindungen, d. h. $0,5$ Bindungen weniger und

3 Formamid-Wasser-Mischungen

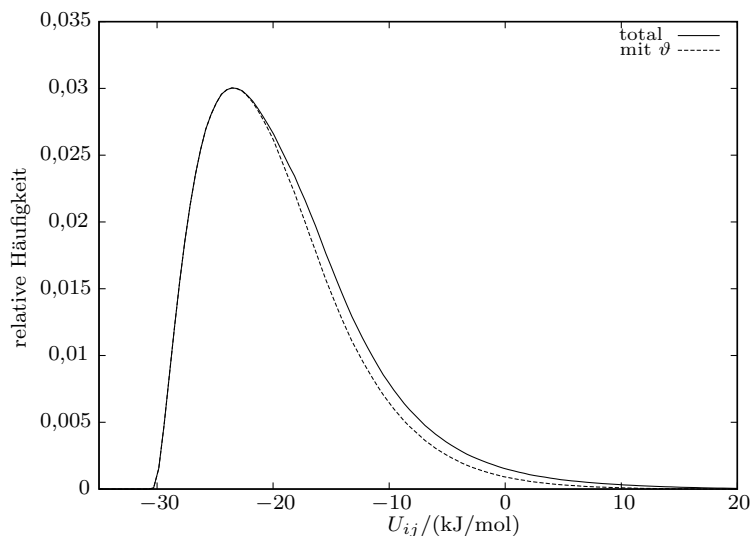


Abbildung 3.14: Paarenergieverteilung für reines SPC/E-Wasser, wenn der O–H-Abstand niedriger oder gleich $2,43 \text{ \AA}$ ist (*total*) und wenn zusätzlich der Winkel $\vartheta \leq 30^\circ$ ist (*mit ϑ*).

0,07 mehr durch die Paare, die unterhalb der Energie liegen, aber einen zu großen Winkel aufweisen. Der Unterschied zwischen energetischem und geometrischem Kriterium ist auch beim Wasser deutlich, aber absolut bzw. relativ erheblich geringer als beim Formamid. Zudem ist der Anteil der Konfigurationen, die durch das energetische Kriterium als gebunden gelten, aber einen zu großen Winkel aufweisen, signifikant kleiner als beim Formamid. Zu sehen an der Differenz der beiden Kurven bis zur Energiegrenze (0,07 Bindungen zu 0,2 bei Formamid).

Die Tabelle 3.7 fasst die Anteile der *cis*- und *trans*-Wasserstoffe des Formamids und die der Wasserstoffe des Wassermoleküls an den H-Brücken, energetisch und geometrisch, zusammen. Die *cis*-Wasserstoffe sind vom energetischen Kriterium besonders betroffen. Interessanterweise ist der Anteil an diesen Wasserstoffen in der ersten Koordinationssphäre nach dem geometrischen Kriterium größer als der der *trans*-Wasserstoffe, was den Angaben von Hinton und Ladner[49] widerspricht. Beim Cordeiro-Modell ist der Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Wasserstoffen generell deutlicher als beim OPLS-Modell. Beim Wasser ist der Anteil der Wasserstoffe, die auch eine H-Brücke ausbilden, bei beiden Kriterien deutlich höher als beim Formamid. Der Teil der energetischen H-Brücken mit einem Winkel über 30° ist viel geringer. Im Wasser korreliert also die Paarenergie deutlich stärker mit der Ausrichtung in der H-Brücke als beim Formamid, was daran liegen könnte, dass es beim Formamid mehr mögliche Anordnungen zweier Moleküle gibt, die dem energetischen Kriterium entsprechen, aber in der H-Brücke eine geringere Richtung aufweisen. Mit Hilfe der Winkelverteilungen im nächsten Abschnitt wird dieser Aspekt weiter untersucht.

3.3 Struktur des reinen Formamid

Tabelle 3.7: Zusammensetzung der Wasserstoffbrücken nach Potentialmodell, Amidwasserstoffatom und Kriterium. Zum Vergleich Wasser mit dem SPC/E-Modell mit 1000 Teilchen (s. a. Abschnitt 3.4). Die relativen Anteile beziehen sich auf die Gesamtzahl der Wasserstoffe, die sich innerhalb des ersten Minimums in der Paarverteilungskurve von O–H_N befinden. Alle Zahlen wurden nach der Berechnung gerundet, so dass z. T. kleine Diskrepanzen entstanden sind, die aber im Rahmen des Fehlers einer Simulation liegen.

	OPLS		Cordeiro		Wasser (SPC/E)
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	
Energetisch	53 %	72 %	43 %	66 %	83 %
– in Bindungen	1,03	1,47	0,79	1,33	3,14
– davon mit $\vartheta > 30^\circ$	7 %	9 %	8 %	10 %	3 %
– in Bindungen	0,07	0,13	0,06	0,13	0,09
Geometrisch	81 %	77 %	79 %	73 %	93 %
– in Bindungen	1,53	1,55	1,45	1,47	3,57
– davon mit $U_{ij} > U_{\max}^\dagger$	39 %	14 %	50 %	17 %	14 %
– in Bindungen	0,60	0,22	0,72	0,25	0,50

[†]mit $U_{\max} = -19,6$ (OPLS), $-20,0$ (Cordeiro) und -13 kJ/mol für Wasser.

Außerdem sind im Wassermolekül im Unterschied zu Formamid durch beide Kriterien beide Wasserstoffe gleich betroffen, weil sie ununterscheidbar sind. Bei Formamid wirkt sich das geometrische Kriterium eher zugunsten des *cis*-Wasserstoffs aus, da sich dieses etwa 10 % weniger häufig um das Sauerstoffsite befindet (Tabelle 3.2), aber nahezu gleich viele H-Brücken ausbildet wie das *trans*-Wasserstoff.

3.3.4 Winkelverteilungen

Im Folgenden werden vier Winkel, die zwischen zwei Formamidmolekülen auftreten, untersucht:

- ϑ ist der Winkel der Wasserstoffbrückendefinition, also $\angle \text{HN} \cdots \text{O}$.
- Bei φ handelt es sich um einen Diederwinkel: $\angle \text{CNO} \cdots \text{H}_\text{N}$.
- ψ ist der Winkel zwischen den Ebenen der Formamidmoleküle und
- γ der Winkel zwischen den Dipolvektoren zweier Moleküle.

Da das Hauptinteresse auf die über Wasserstoffbrücken gebundenen Moleküle liegt, wurden in den folgenden Abbildungen (soweit nicht anders vermerkt) nur solche Molekülpaare berücksichtigt, bei denen (mindestens) ein O–H_N-Abstand kleiner gleich 2,72 Å auftritt. Abbildung 3.15 zeigt die Verteilungen der vier genannten Winkel für beide Potentialmodelle. Die Unterschiede zwischen den Modellen sind sehr gering. Die möglichen Werte für ϑ sind recht beschränkt und verteilen sich

3 Formamid-Wasser-Mischungen

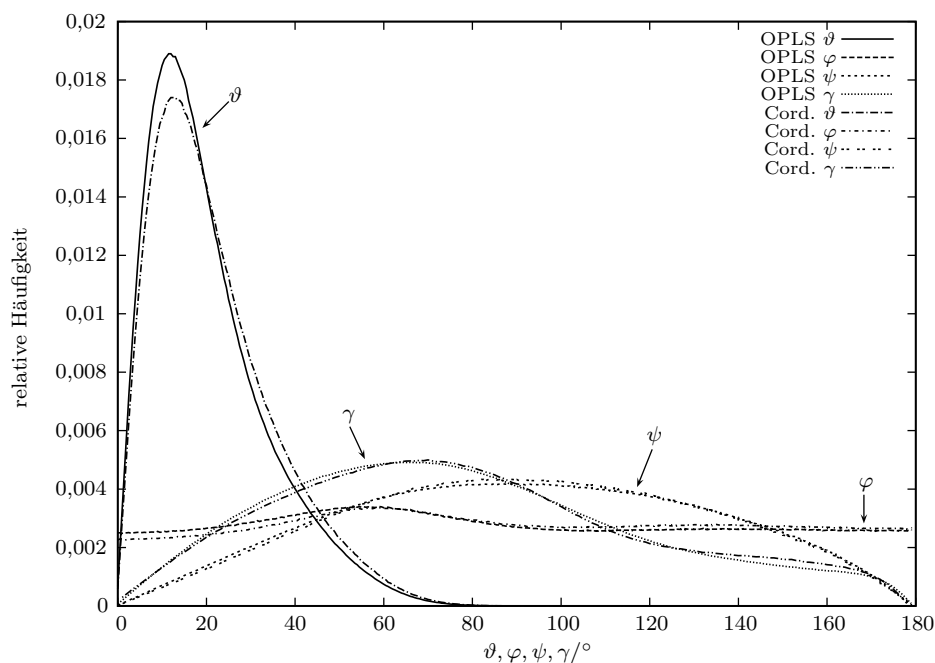


Abbildung 3.15: Relative Häufigkeit der Winkel für Molekülpaare, deren OH-Abstand maximal 2,72 Å beträgt. ϑ zeigt bei beiden Modellen eine relativ geringe Bandbreite mit einem Maximum bei etwa 12°. Die Diederwinkel φ dagegen ist nahezu gleichverteilt mit einem schwachen Maximum bei etwa 60°. Der Winkel ψ zwischen den Ebenen der „verbundenen“ Moleküle beträgt am häufigsten 90°.

um das Maximum bei etwa 12°. Bei 30° ist die Kurve wieder auf ungefähr die halbe Höhe abgefallen.

φ ist nahezu gleichverteilt, zeigt jedoch ein schwaches Maximum bei etwa 60°. Das bestätigt die räumliche Anordnung aus Abbildung 3.5. Dort, wie auch hier, zeigen die Wasserstoffe um den Sauerstoff keine bevorzugte Anordnung bezüglich der Molekülebene des Akzeptormoleküls.

Die Verteilung für den Winkel ψ deutet darauf hin, dass die Molekülebenen stark zueinander verdreht sind. Die Winkel für die parallele (0°) bzw. anti-parallele (180°) Anordnung werden nur äußerst selten erreicht. Während die Kurve zu den kleinen Winkeln hin linear zu verlaufen scheint, fällt sie bei den großen Winkeln aufgrund deren gehäuften Vorkommen in den Ringdimeren nur langsam ab.

Der Dipolvektor liegt in der Ebene, dennoch verläuft die Kurve für γ deutlich anders als für ψ . Das Maximum liegt bei etwa 70°, so dass sich die anti-parallele Orientierung der Dipole im Ringdimer ab 120° deutlicher als bei ψ bemerkbar macht.

3.3 Struktur des reinen Formamid

Da die Ringdimere andere Winkel zulassen als Dimere mit nur einer H-Brücke, die Verteilungen aber dies nicht berücksichtigen, wurden die Winkel in Abhängigkeit von der Paarenergie untersucht. Die Bilder für beide Modelle unterscheiden sich nur wenig, wie schon die Kurven in Abbildung 3.15 erahnen lassen. Aus diesem Grund erscheint es nicht notwendig, die folgenden Abbildungen für beide Modelle zu zeigen, weswegen folgende Bilder alle aus den Simulationen mit dem Cordeiro-Modell gewonnen wurden.

Zudem verhalten sich die beiden Amidwasserstoffe so unterschiedlich, dass die Verteilungen für beide Atome getrennt berechnet wurden.

Die Abbildungen zeigen wie häufig ein bestimmter Wert für ϑ (oder für einen der anderen Winkel) bei einer bestimmten Energie auftritt. Die Verteilung ist in einem Energieintervall immer auf eins normiert, d. h. es lassen sich keine Aussagen über die Häufigkeiten für das ganze System ablesen. Der Wert für die relative Häufigkeit wird durch die entsprechende Farbe repräsentiert. In den weißen Bereichen, die innerhalb der schwarzen auftreten, wird die relative Häufigkeit größer als der durch die Farben berücksichtigte Wertebereich. Durch die Beschränkung des Wertebereichs werden die Strukturen der Verteilungen bei niedrigeren Häufigkeiten besser sichtbar.

Die möglichen Werte des Winkels ϑ ist im Bereich der Ringdimere durch deren Geometrie stark eingeschränkt, wie man in Abbildung 3.16 für den *cis*-Wasserstoff (oben) gut erkennen kann. Bei den niedrigsten Energien zwischen $-55,0$ und $-32,8$ kJ/mol liegt der Bereich der Ringdimere. Mit zunehmender Wechselwirkungsenergie ergeben sich mehr Möglichkeiten für die Moleküle sich anzuordnen, was sich in einer größeren Bandbreite von ϑ auswirkt. Nachdem dann ab $-32,8$ kJ/mol keine zweite H-Brücke mehr ausgebildet wird, ist der Winkel für die verbliebene Wasserstoffbrücke zunächst wieder stark eingeschränkt, so dass auch über der Energiegrenze $-20,0$ kJ/mol signifikant Werte unter 30° auftreten, wenngleich mit abnehmender Häufigkeit. Umgekehrt treten auch im Ringdimerbereich für ϑ Werte von über 30° auf, weshalb in Abbildung 3.12 die Kurve mit ϑ bei den höheren Ringdimerenergien etwas unterhalb der Gesamtkurve liegt. Die Menge ist allerdings sehr gering, sie entspricht etwa 1 % der energetisch über H-Brücken gebundenen Paare.

Für das *trans*-Wasserstoffatom ergibt sich ein völlig anderes Bild (Abb. 3.16, unten). Es bildet keine Ringdimere aus, daher beginnt die Verteilung erst bei $-34,0$ kJ/mol. ϑ liegt dort zwischen 10° und 20° und sinkt dann, bis er bei etwa $-32,5$ kJ/mol im Mittel die kleinsten Werte (fast 0°) annimmt. Im Vergleich zum *cis*-Wasserstoff steigt dann der Winkel deutlich schneller mit steigender Energie. Beim Maximum der Verteilung bei $-20,0$ kJ/mol liegt der Winkel bei etwa 28° , bei $-18,0$ kJ/mol liegt er dann bei ungefähr 30° , was zum Verlust der Schulter in der Paarenergieverteilung führt, wendet man die Winkelobergrenze des geometrischen Kriteriums an (s. Abb. 3.13) an.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

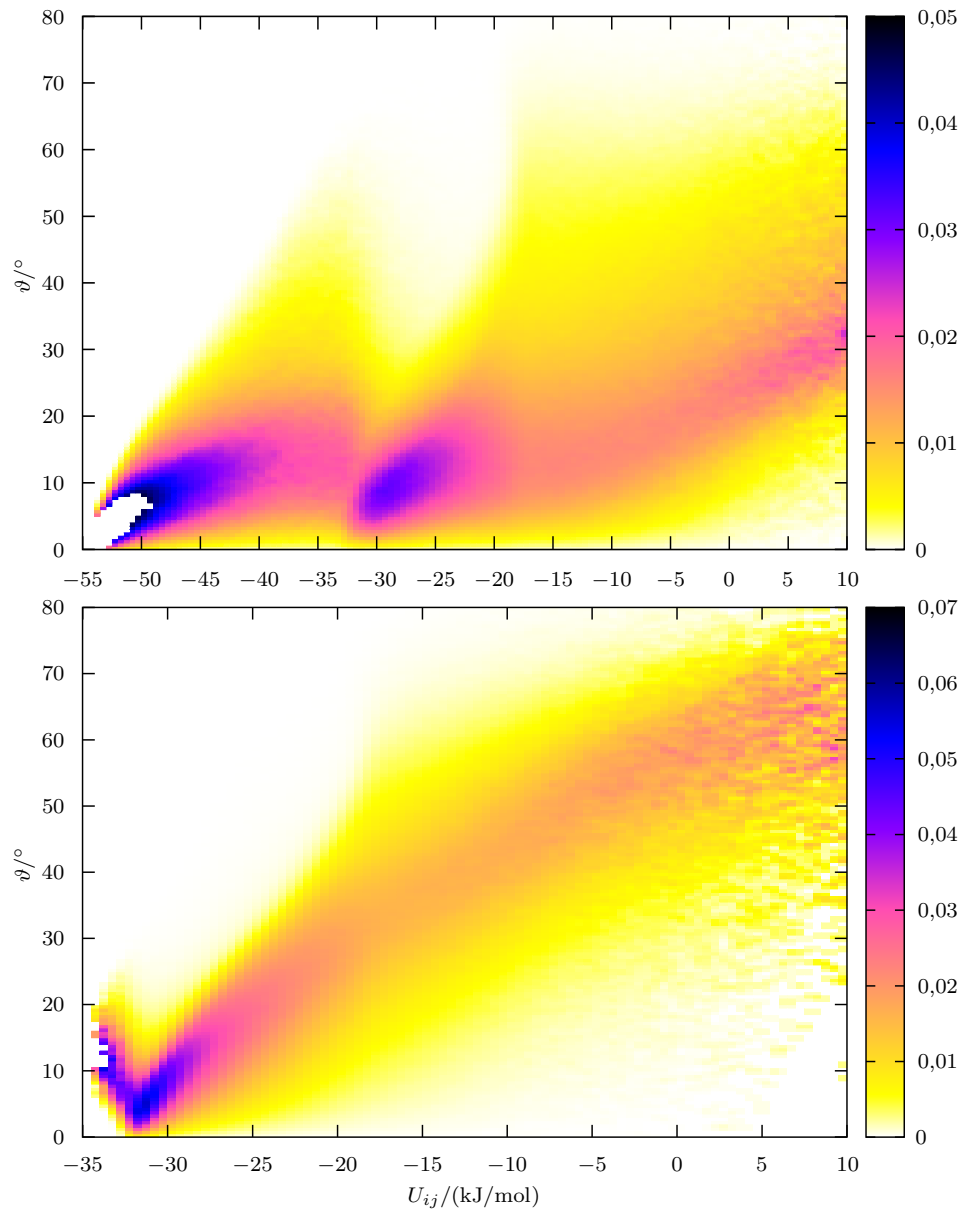


Abbildung 3.16: Die Verteilungen für ϑ , wenn der OH-Abstand maximal $2,72 \text{ \AA}$ sein darf und nur Brücken über den *cis-* (*oben*) bzw. *trans-* Wasserstoffatom (*unten*) berücksichtigt werden. *Oben:* Der Ringdimerbereich ist nur hier vorhanden, die Varianz darüber ist deutlich größer als unten, das Maximum bleibt aber bei niedrigeren Werten. *Unten:* Bei etwa $-32,0 \text{ kJ/mol}$ nimmt ϑ die kleinsten Werte an.

3.3 Struktur des reinen Formamid

φ zeigte oben nahezu eine Gleichverteilung. Dementsprechend gestaltet sich auch die Verteilung bezüglich der Paarenergie (Abbildung 3.17). Im Ringdimerbereich (nur für das *cis*-Wasserstoffatom, in der Abbildung oben) ist dennoch eine Häufung bei niedrigen Winkeln zu sehen. Bei höheren Energien sind gerade diese Werte am wenigsten anzutreffen, allerdings bei allgemein geringen Häufigkeiten. Der Wertebereich der Häufigkeiten ist hier deutlich geringer als bei ϑ . Bei über den *trans*-Wasserstoff gebundene Paare (unteres Bild) zeigt φ bei Energien bis -32 kJ/mol nur Werte bis 30° . Darüber ist die Verteilung derer des *cis*-Wasserstoffs sehr ähnlich. Damit gibt es, wie oben schon mit dem Hinweis auf die räumliche Verteilung angedeutet, für ein H_N -Site eigentlich keine bevorzugte räumliche Anordnung bezüglich der Ebene des Akzeptormoleküls, abgesehen von den Ringdimeren für den *cis*-Wasserstoff und dem Bereich unter -32 kJ/mol für das *trans*-Wasserstoffatom, in welchem aber nicht viele Molekülpaaire liegen (vgl. Paarenergieverteilung).

Für den Winkel ψ zwischen den Molekülebenen ist eine anti-parallele Anordnung im Bereich der Ringdimere zu erwarten, was sich in Abbildung 3.18 (oben) bestätigt. Im Bereich von ungefähr -34 bis -28 kJ/mol existieren anscheinend mehrere Dimergeometrien, welche zu zwei lokalen Maxima führen. Bei noch höheren Energien gibt es nur ein Maximum bei etwa 85° . Von dort aus fällt die Verteilung zu höheren und niedrigeren Werten nahezu linear (im Unterschied zur Normalverteilung) ab, wobei sie um das Maximum abgerundet ist. Die meisten Molekülebenen sind also ähnlich wie die Glieder einer echten Kette um nahezu 90° zueinander verdreht.

γ beträgt im Ringdimerbereich um die 180° , was eine anti-parallele Anordnung der Dipolvektoren bedeutet (Abbildung 3.19, oben). Über ungefähr -32 kJ/mol ist auch in diesem Bild der Bruch der zweiten H-Brücke erkennbar. Der Winkel konzentriert sich wieder auf Werte um 160° , die Dipole ordnen sich also fast anti-parallel an. Dann verbreitert sich die Verteilung langsam mit steigender Energie, während ihr Maximum bis etwa -13 kJ/mol auf 40° sinkt.

Anders bei über *trans*-Wasserstoff gebundene Paare: Unter -32 kJ/mol gibt es wieder einen Bereich, in dem die Verteilung eine geringere Breite aufweist, diesmal um 100° . Dann fällt der Winkel stark ab, bei vergleichsweise großer Breite der Verteilung. Das Maximum liegt hier bei etwa 33° . Dann steigt das Maximum wieder bis es bei -17 kJ/mol den höchsten Wert erreicht. Darüberhinaus verteilt sich der Winkel um 40° , wie beim *cis*-Wasserstoff.

Bei einem kleinen Winkel zwischen Dipolen ist deren Wechselwirkungsenergie größer als bei großen Winkeln (bei gleichem Abstand). Daher verwundert es zunächst, dass sich im Bereich zwischen -33 und -20 kJ/mol der Winkel kleiner ist als bei höheren Paarenergien. Für diese Energien müsste dann entsprechend der Abstand größer sein. In Abbildung 3.20 ist die Verteilung von γ in Abhängigkeit vom Abstand der Massenschwerpunkte r_{cc} (wobei c für „center of mass“ steht) aufgetragen. Wieder gilt für den O-H-Abstand ein Maximum von $2,72$ Å. Bei niedrigeren Abständen finden sich die Ringdimere (nur *cis*-Wasserstoff, oben) mit einem Schwerpunktsabstand um die $3,2$ – $3,4$ Å. In der Energieverteilung für die *cis*-Wasserstoff-Paare (Abb. 3.13) liegt das zweite Maximum um $-17,5$ kJ/mol. In diesem Bereich befinden sich auch die größten Werte für r_{cc} . Der Winkel γ beträgt dort um die 90° .

3 Formamid-Wasser-Mischungen

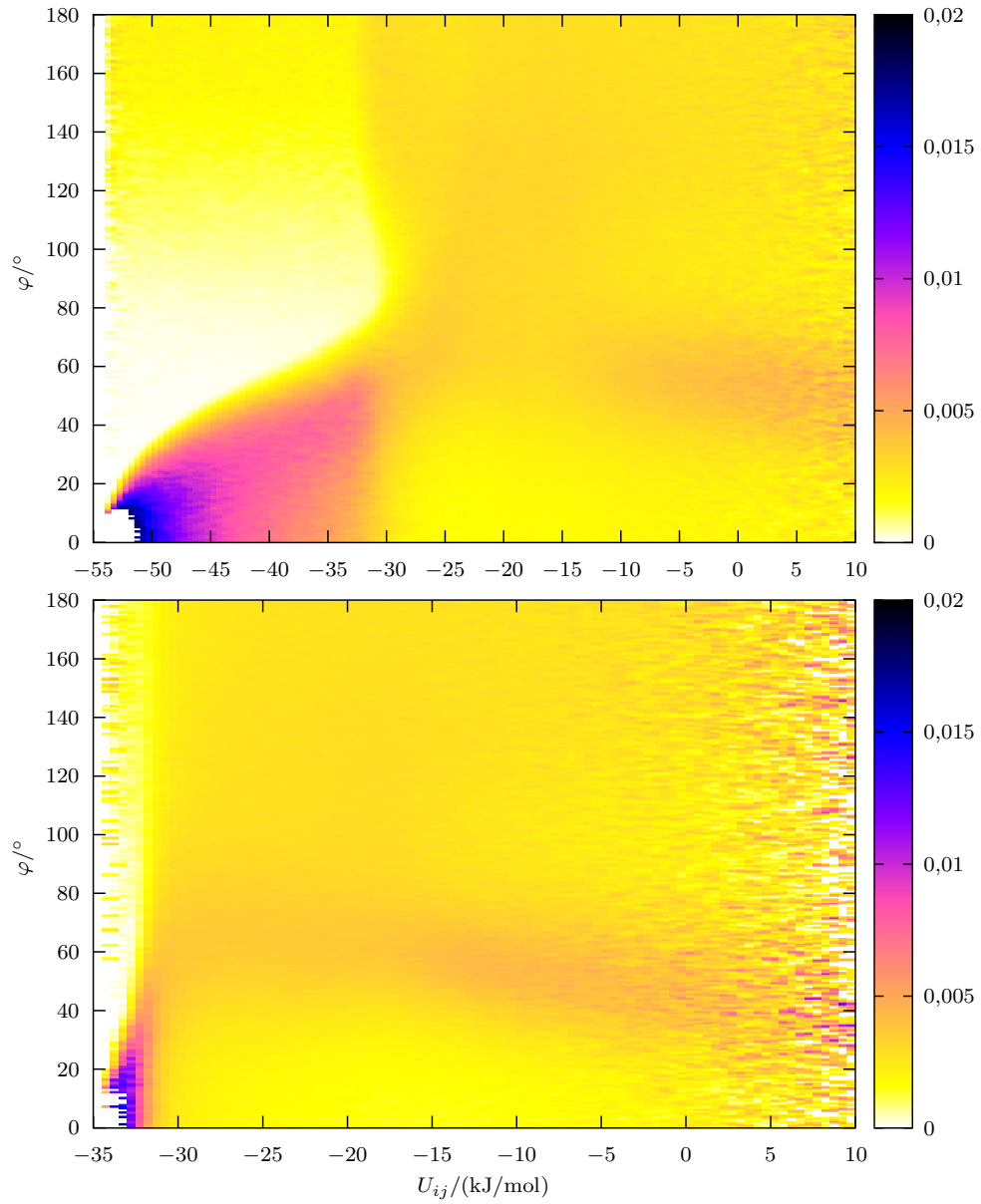


Abbildung 3.17: Die Verteilungen von φ wieder mit $r_{\text{OH}} \leq 2,72 \text{ \AA}$ und für beide Amidwasserstoffbrücken getrennt (oben: *cis*, unten: *trans*). Wieder ändert sich bei -32 kJ/mol die Geometrie, da sich bei beiden Wasserstoffen dort die Verteilung relativ abrupt deutlich verbreitert.

3.3 Struktur des reinen Formamid

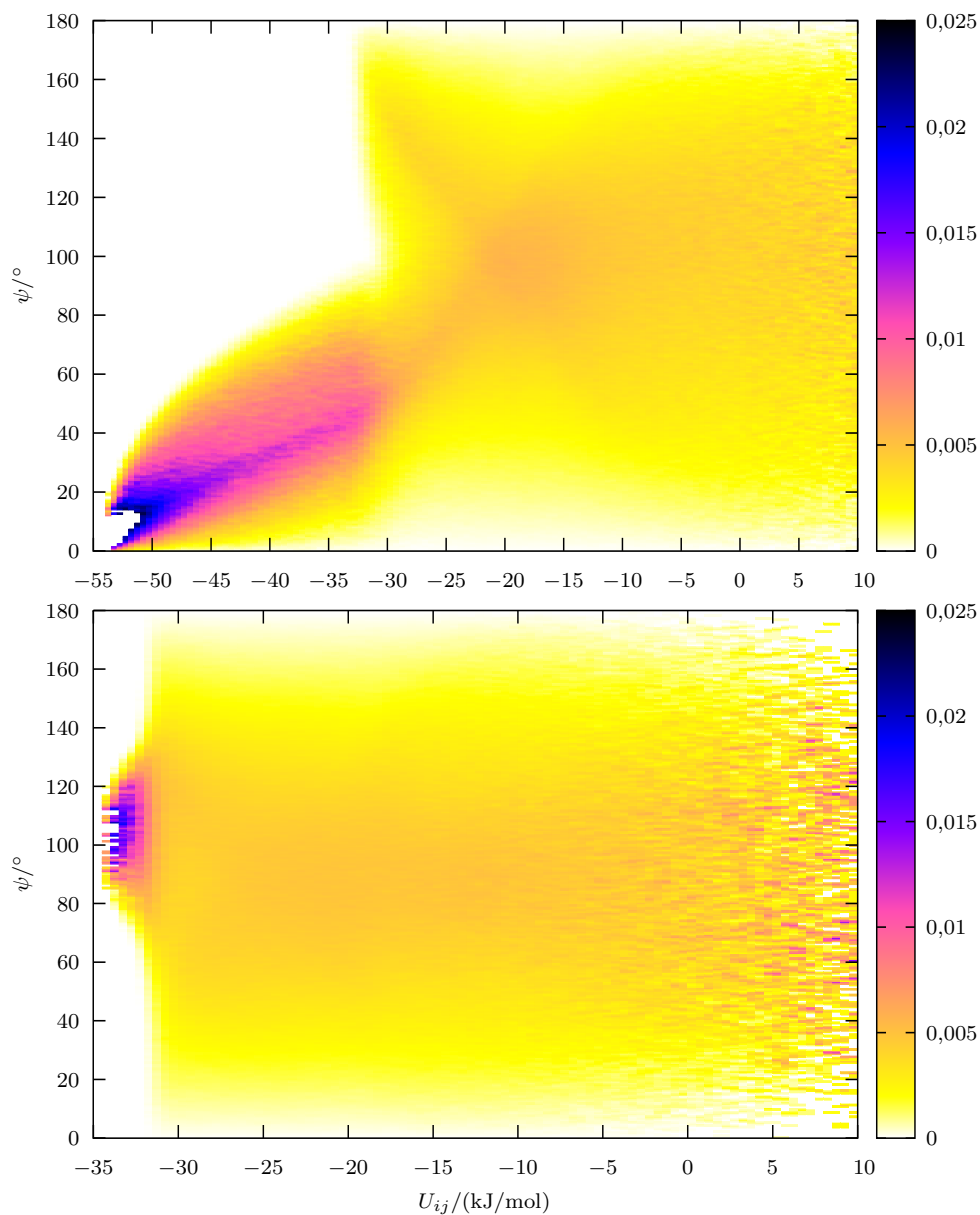


Abbildung 3.18: Die Verteilungen von ψ mit $r_{\text{OH}} \leq 2,72 \text{ \AA}$. *Oben:* Für den *cis*-Wasserstoff mit gut sichtbaren Ringdimerbereich. *Unten:* Mit dem *trans*-Wasserstoffatom zeigt die Verteilung wieder bei -32 kJ/mol eine abrupte Verbreiterung. In beiden Fällen verteilt sich der Winkel über dieser Energie um ungefähr 85° als Maximum.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

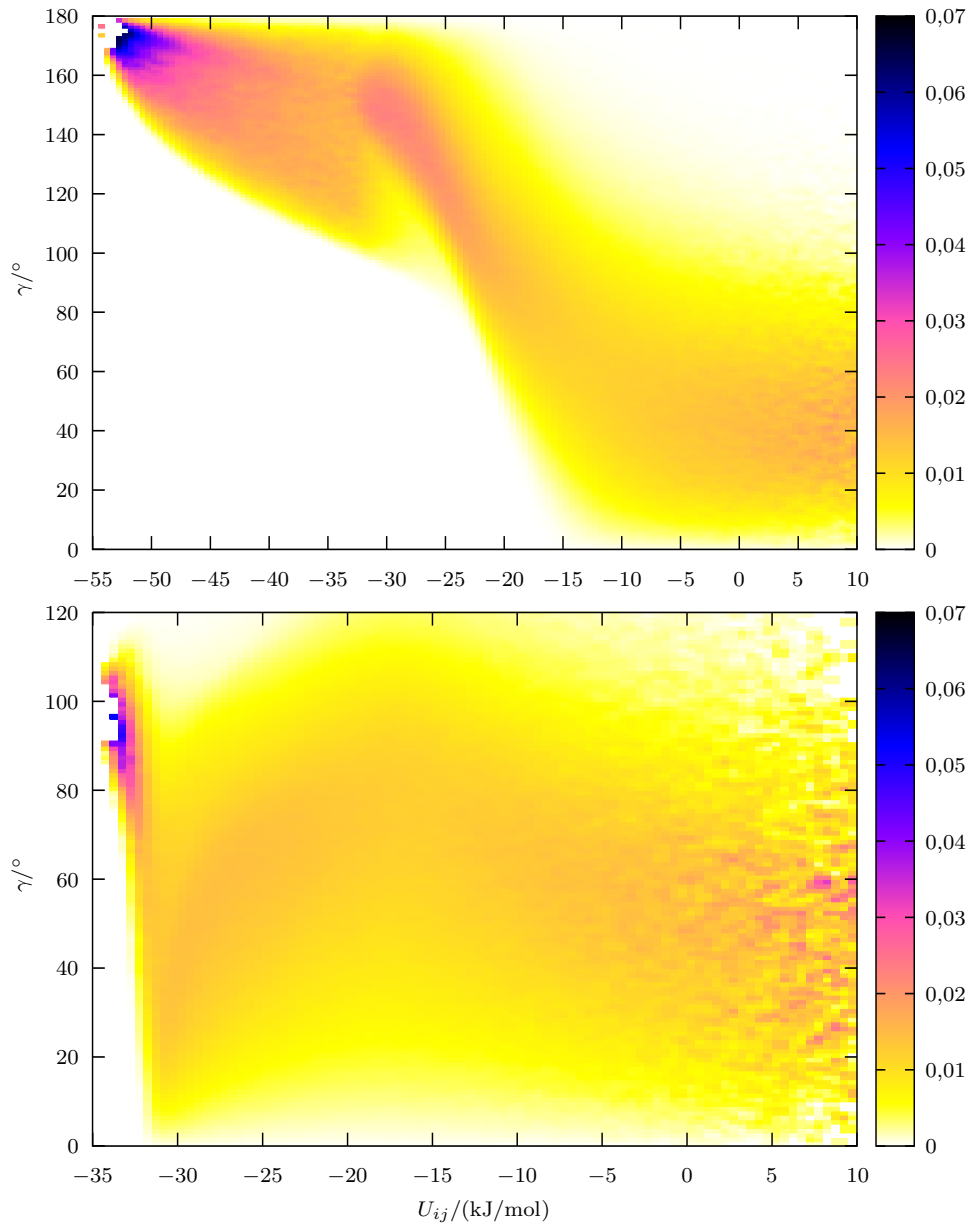


Abbildung 3.19: Die Verteilungen von γ wieder mit $r_{\text{OH}} \leq 2,72 \text{ \AA}$, für die *cis*- (oben) und die *trans*-Wasserstoffbrücke (unten). Während bei ersterem der Winkel zuerst recht groß ist und dann abfällt, treten bei letzterem bei den energetisch günstigen Konfigurationen kleine Winkel zwischen den Dipolen auf (abgesehen von dem kleinen Bereich unter -32 kJ/mol).

3.3 Struktur des reinen Formamid

Für die über den *trans*-Wasserstoff gebundenen Paare ergibt sich das zu γ passende Bild: Bei den niedrigsten Energien beträgt γ um die 100° und der Abstand $3,75 \text{ \AA}$. Dann steigt mit zunehmender Energie der Abstand stark an (bis $4,8 \text{ \AA}$), wo γ auf ca. 33° fällt. Der Abstand ist danach recht breit verteilt und fällt aber zu den höheren Energien wieder ab.

Abbildung 3.21 zeigt eine Skizze für eine mögliche Konfiguration, die über den *trans*-Wasserstoff gebunden ist und um die -30 kJ/mol liegen könnte. Bei dieser Energie ist γ am kleinsten und r_{cc} am größten. Das Dimer hat sich in gewisser Weise am stärksten „entfaltet“. Im Unterschied zur etwas idealisierten Skizze liegen die beiden Moleküle tatsächlich meist nicht in einer Ebene, sondern sind verdreht (siehe Abbildung 3.18 unten), was auf die Ausrichtung der Dipolvektoren zueinander aber nur wenig Auswirkungen hat. Die Werte für φ sind in dem Fall eher nebensächlich, da durch das kleine γ φ sehr groß sein kann, ohne dass der Wasserstoff deswegen deutlich aus der Akzeptormolekülebene ragen müsste. Für den genannten Energiebereich um -30 kJ/mol ergeben sich Molekülpaare, deren Dipole nur kleine Winkel einschließen, dementsprechend aber die Massenschwerpunkte vergleichsweise weit entfernt sein müssen (im Bild $4,8 \text{ \AA}$), weil sonst die niedrige Energie aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht erreicht werden könnte. Diese Art des Dimers entspricht der Anordnung in einer linearen Kette (siehe Abbildung 3.2 B) und wird auch nur mit dem *trans*-Wasserstoffatom gebildet.

In Abbildung 3.9 galt $r_{cc} \leq 4,325 \text{ \AA}$, weil sich in diesem Abstand im Schnitt vier Formamidmoleküle befinden, also die vier nächsten Nachbarn. Diese Verteilung sollte ein geeignetes Minimum für das energetische Kriterium liefern. Es zeigt sich jedoch zusammen mit der letzten Abbildung 3.20, dass sich insbesondere die linearen Dimere der *trans*-Wasserstoffe kaum in diesem Abstand finden. Auch die Dimere des zweiten Maximums in der *cis*-Verteilung weisen nur zu einem Teil diese Schwerpunktsdistanz auf. Es ist also fragwürdig, inwieweit sich diese Verteilung (3.9) für Aussagen über Wasserstoffbrücken nutzen lässt (wie es in [26] gemacht wurde).

Die Paarenergieverteilung aus Abbildung 3.13 zeigt, dass es nur sehr wenige Molekülpaare unterhalb von -32 kJ/mol gibt, die über den *trans*-Wasserstoff gebunden sind. Die Geometrie derselben ist jedoch relativ stark festgelegt: ϑ zwischen 0° und 20° , φ zwischen 0° und 40° , sowie ψ um die 75° , $r_{cc} = 3,7 \text{ \AA}$ und γ um die 100° . Abbildung 3.22 (links) zeigt ein Paar aus der Simulation bei $-33,95 \text{ kJ/mol}$. Es erfüllt alle genannten Eigenschaften.

In derselben Abbildung (rechts) ist auch ein über den *cis*-Wasserstoff gebundenes Paar gezeigt. Die Paarenergie liegt bei -30 kJ/mol . Es erinnert an ein Ringdimer, das geknickt wurde. Der zweite *cis*-Wasserstoff ist allerdings schon zu weit entfernt für eine H-Brücke.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

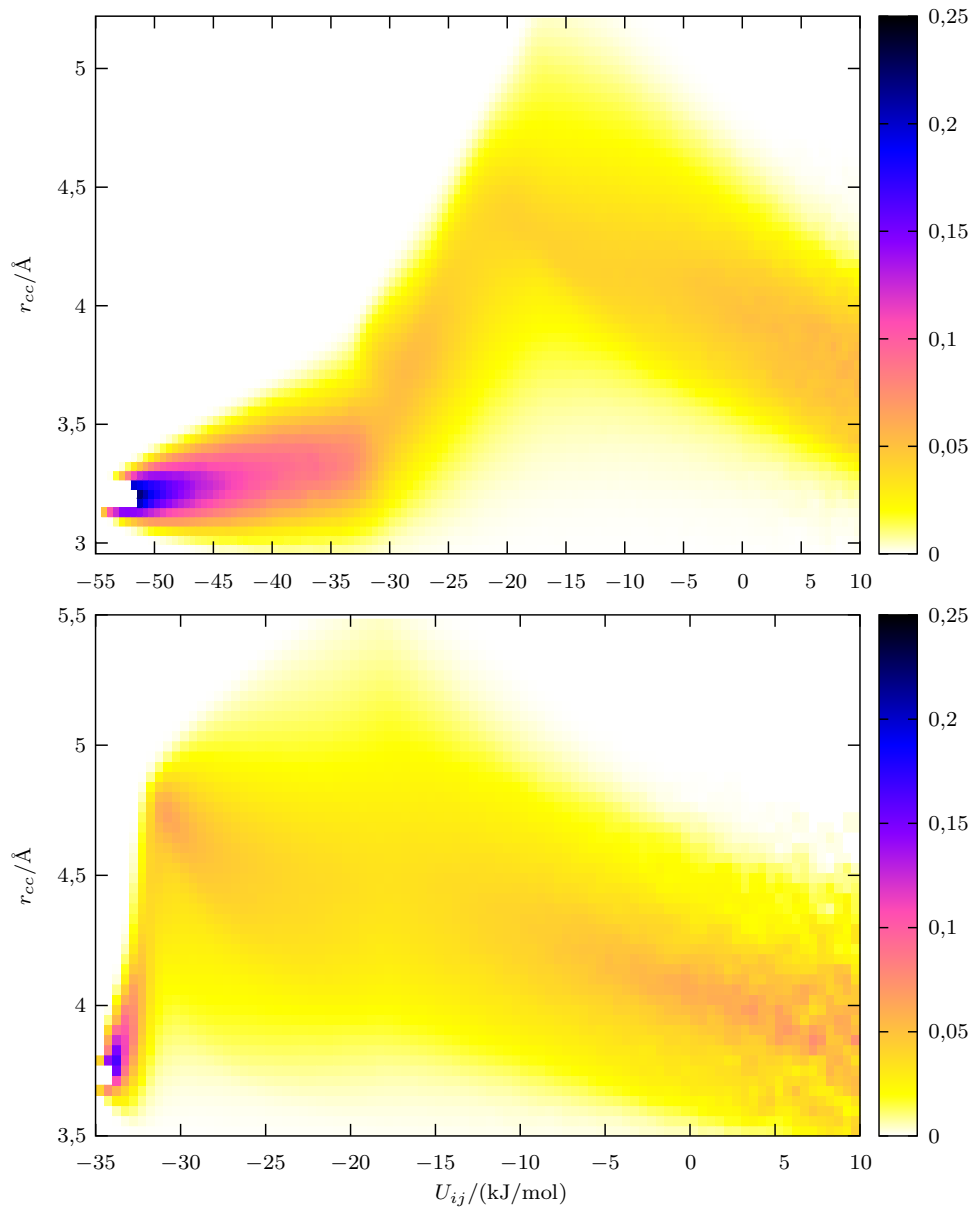


Abbildung 3.20: Die Verteilungen des Massenschwerpunktabstandes r_{cc} (mit c für „center of mass“) von Paaren wieder mit $r_{OH} \leq 2,72$ Å, für das *cis*- (oben) und das *trans*-Wasserstoffatom (unten). Wieder ändert sich bei -32 kJ/mol die Geometrie. Die Häufung um $4,8$ Å bei -30 kJ/mol im „trans“-Bild passt zu der Geometrie der linearen Kette (siehe Text).

3.3 Struktur des reinen Formamid

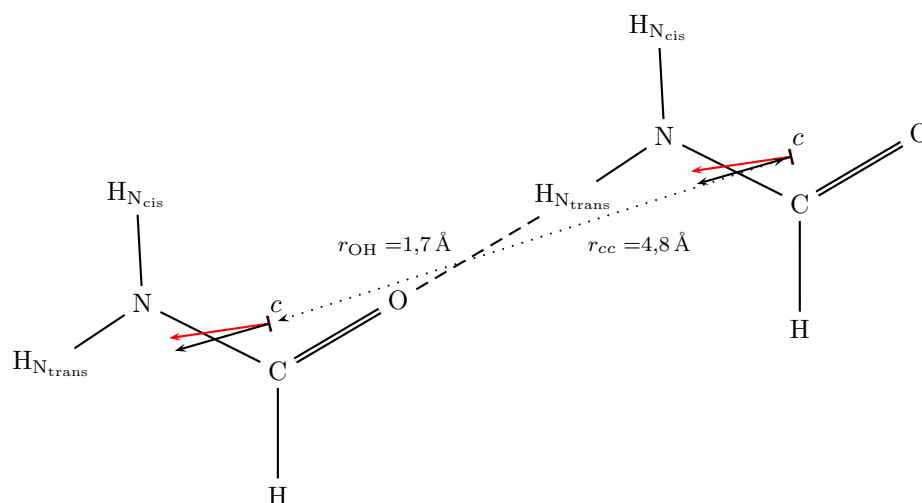


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung eines Formamiddimers im Paarenergiebereich um die -30 kJ/mol. Die schwarzen Dipolvektoren gelten für das Cordeiro-Modell, die roten für OPLS. Es ergibt sich ein kleiner Winkel zwischen den Dipolen und ein (relativ) großer Abstand zwischen den Massenschwerpunkten. *c* steht für den Massenschwerpunkt („center of mass“).

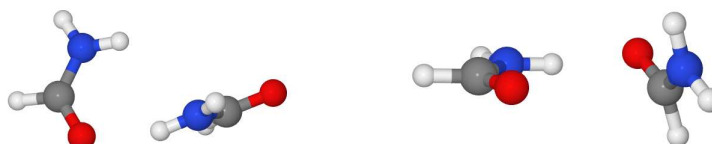


Abbildung 3.22: Links ein Molekülpaar, das über ein *trans*-Wasserstoffatom gebunden ist, aus dem markanten Energiebereich der Winkelverteilungen, bei $-33,95$ kJ/mol. Rechts ein Beispiel für ein über einen *cis*-Wasserstoff gebundenes Paar bei -30 kJ/mol.

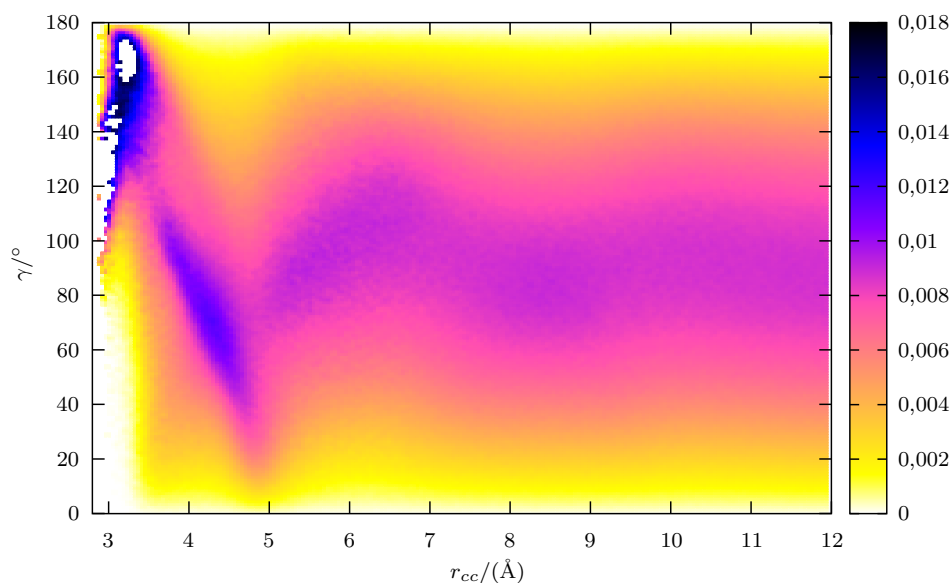


Abbildung 3.23: Verteilung von γ in Abhängigkeit des Massenschwerpunktabstandes r_{cc} (c für „center of mass“) ohne die Einschränkung auf einen maximalen OH-Abstand. Bei niedrigen Abständen handelt es sich um Ringdimere. Die große relative Häufigkeit für die kleinen Winkel ab $4,8 \text{ \AA}$, wie aus Abb. 3.19 und 3.20 ersichtlich, fällt hier kaum ins Gewicht. Zu beachten ist außerdem, dass die relativen Häufigkeiten in dieser Abbildung deutlich niedriger sind, als in den anderen genannten.

Die bisherigen Abbildungen setzten immer den maximalen OH-Abstand von $2,72 \text{ \AA}$ voraus. Für γ in Abhängigkeit des Massenschwerpunktabstands ohne diese Beschränkung spielen die niedrigen Werte um die 20° ab etwa $r_{cc} = 4,8 \text{ \AA}$ nur eine untergeordnete Rolle (Abbildung 3.23). Das Maximum der Verteilung ab etwa 5 \AA schwankt um einen Winkel von etwa 90° . Das bedeutet, dass die Dipole der Moleküle auch jenseits der nächsten Nachbarn noch miteinander korrelieren. Nachdem die Verteilung aber ab diesem Abstand sehr breit ist und auch die Häufigkeiten niedrig sind, ist die Korrelation nicht sehr ausgeprägt.

3.3.5 Die Dielektrizitätskonstante

Die Dielektrizitätskonstante wurde mit Hilfe der Gleichung 2.44 berechnet. Als erstes wurde $\langle \mathbf{M} \rangle^2 = 0$ gesetzt, da das System keinen permanenten Dipol besitzen sollte. Da allerdings der erhaltene Wert für die DK deutlich unter dem experimentellen Wert lag, wurde der Erwartungswert des Dipolmoments mit einbezogen. Dadurch sank der Wert noch weiter. Das bedeutet aber, dass im Mittel die Box ein Dipolmoment aufweist. Die Gründe hierfür sind nicht klar. Eventuell ist die Box zu klein oder die Ewald-Summe erzeugt einen Fehler.

Tabelle 3.8: Vergleich der Werte für die Dielektrizitätskonstante aus verschiedenen Quellen. Die MD-Werte stammen aus dieser Arbeit. AP steht für atomare, MP für molekulare und oP für ohne Polarisierbarkeit.

Methode	ϵ	Methode	ϵ
MD (OPLS)	57,90	MC (OPLS) [28]	55,9
korr.	50,82	MOZ (OPLS) [117]	60,6
MD (Cord.)	39,61	MC (Gao, AP) [70]	102
korr.	37,50	MOZ (Gao, MP) [70]	116,7
Exp. [64]	109,5	MOZ (Gao, oP) [70]	45,8

Tabelle 3.8 vergleicht das Ergebnis der Dielektrizitätskonstante für reines Formamid mit denen anderer Arbeiten. In diesen Arbeiten wurde die DK ebenfalls mit Hilfe der Fluktuation des Dipolmoments der Box berechnet. Als Methoden kamen Monte Carlo-Simulation (MC) und die Molekulare Ornstein-Zernike (MOZ) Gleichung zum Einsatz. Neben dem OPLS-Modell, wurde ein Potentialmodell benutzt, welches nach Modifikation in [70] aus dem von Gao[38] entstand. Zu diesem Modell wurde außerdem eine atomare (AP) oder eine molekulare Polarisierbarkeit (MP) hinzugefügt. wurde das OPLS-Modell verwendet.

MC, MD und MOZ liefern für das OPLS-Modell den selben Wert. Wie schon erwähnt, liegt der „korrigierte“ Wert, also mit Berücksichtigung von $\langle \mathbf{M} \rangle^2$, deutlich darunter. Beim Cordeiro-Modell ist die Abweichung erheblich geringer, aber dennoch von Null verschieden. Der Wert für die DK liegt noch niedriger als mit dem OPLS-Modell, ob mit oder ohne „Korrektur“. Die polarisierbaren Modelle liefern Werte, die mit dem experimentellen gut übereinstimmen.

3.3.6 Vergleich mit Neutronenstreuung

Wiesmann et al.[148] berechneten aus den Ergebnissen ihrer Neutronenstreuexperimente den intermolekularen Anteil des Streuquerschnitts. Abbildung 3.24 zeigt die experimentelle Kurve sowie die entsprechende aus den Paarverteilungsfunktionen der Simulation des Cordeiro-Modells[10]. Da das OPLS-Modell den Formylwasserstoff nicht explizit berücksichtigt, müsste für einen Vergleich mit den Streuergebnissen für die CH-Gruppe eine eigene Streulänge ermittelt werden, wie es z. B. Narten[99] für Neopentan gemacht hat. Das soll aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Die Ergebnisse der Simulationen beider Modelle zeigen aber eine hohe Ähnlichkeit, so dass eine gute Übereinstimmung der Cordeirokurve mit dem experimentellen Streuquerschnitt auch dem OPLS-Modell eine wirklichkeitsnahe Beschreibung des reinen Formamids bestätigen würde.

Die Kurven stimmen sehr gut überein. Die Simulationskurve zeigt nur ein paar kleine Artefakte der Fouriertransformation, besonders bei kleinem k . Es ist außerdem zu berücksichtigen, dass die Berechnung des intermolekularen Anteils aus den experimentellen Ergebnissen mit Unsicherheiten verbunden ist.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

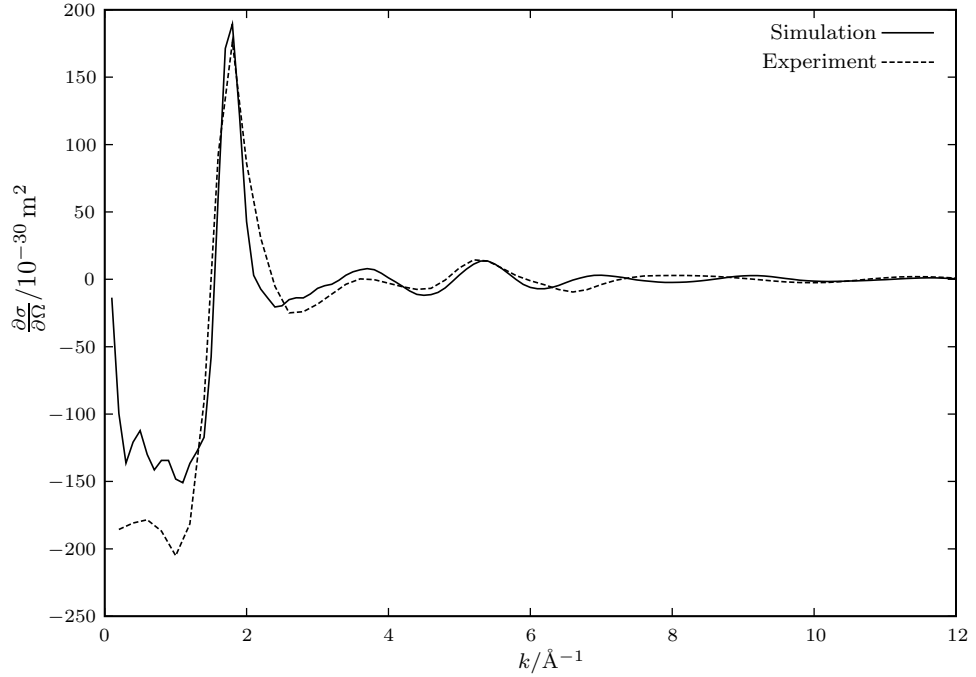


Abbildung 3.24: Vergleich der berechneten (aus der MD-Simulation, Cordeiro-Modell) und gemessenen Kurven (Experiment[148]) für den Streuquerschnitt der Neutronenstreuung von reinem Formamid.

3.3.7 Schlussfolgerungen

Die sehr gute Übereinstimmung des berechneten Streuquerschnitts mit dem experimentell bestimmten belegt, dass die beiden verwendeten Modelle das reine Formamid strukturell vernünftig beschreiben können. Das bedeutet, dass die hier präsentierten Ergebnisse der Simulationen ein plausibles Bild der Struktur zeichnen.

Diese Tatsache führt allerdings nicht zu einer guten Übereinstimmung der Dielektrizitätskonstante mit dem experimentellen Wert. Die Ergebnisse aus den Berechnungen mit polarisierbaren Modellen sind denen ohne in dieser Hinsicht überlegen. Der unkorrigierte Wert der DK des OPLS-Modells stimmt mit denen der anderen OPLS-Arbeiten überein. Es ist jedoch zu bedenken, dass der Erwartungswert des Dipolmoments der Box $\langle \mathbf{M} \rangle$ ungleich Null ist (Gleichung 2.44). Das System weist damit einen permanenten Dipol auf. Ein Grund könnte eine zu geringe Größe der Box sein. Eventuell verursacht die Ewald-Summe einen Fehler. Mit einer Genauigkeit bzw. einem relativen Fehler von 10^{-6} ist das aber eher unwahrscheinlich. Eventuell ist die Simulationsdauer immer noch zu kurz.

3.3 Struktur des reinen Formamid

Die Wasserstoffbrücken, die die Struktur der Flüssigkeit bestimmen, bestehen zwischen den Amidwasserstoffen und dem Carbonylsauerstoff. Die Unterschiede der Paarverteilungskurven zwischen diesen Sites beider Modelle erwiesen sich als sehr gering, was allerdings auch nicht allzu überraschend war, weil die Potentialparameter und die Geometrie ziemlich ähnlich sind.

Es gibt zwei gängige Kriterien dafür, dass zwischen zwei Molekülen eine Wasserstoffbrücke existiert. Beide sind, wie erwähnt, in gewisser Weise willkürlich. Es hat sich hier gezeigt, dass die geometrische Definition sinnvollere Ergebnisse liefert als die energetische. Letztere basiert auf der Paarenergieverteilung zwischen Wassermolekülen. Im Wasser sind aber die Wasserstoffatome absolut gleichwertig. Beim Formamid dagegen bildet nur das *cis*-Wasserstoffatom die Ringdimere und nur über den *trans*-Wasserstoff bilden sich die Glieder, die eine lineare Kette formen können. Beim energetischen Kriterium unterscheiden sich die Wasserstoffatome sehr deutlich (z. B. Tabelle 3.7). Ungeachtet des Kriteriums bilden beide Systeme Cluster, die die gesamte Box durchziehen.

In den Paarenergieverteilungen der Paare, in denen zwischen den einzelnen Amidwasserstoffen unterschieden wurde, wird deutlich sichtbar, wie unterschiedlich die Wechselwirkungsenergien bezüglich der zwei verschiedenen Wasserstoffatome werden kann. Dadurch dass das zweite Maximum in der *cis*-Wasserstoff-Verteilung recht niedrig und breit ist, ist der Einfluss auf die Gesamtpaarenergieverteilung gering. Das bedeutet aber, dass das Minimum, welches das Energiekriterium definiert, die Bindungen über die *cis*-Wasserstoffatome bei den höheren Paarenergien nicht berücksichtigt. Die Daten aus Tabelle 3.7 und die Bandenanalyse sprechen für die Verwendbarkeit des energetischen Kriteriums, würde nur das *trans*-Wasserstoffatom H-Brücken ausbilden.

Es stellt sich jedoch die Frage, ob die (geometrischen) Wasserstoffbrücken, die in diesem Energiebereich über den *cis*-Wasserstoff gebildet werden, auch „wirklich“ als Wasserstoffbrücken betrachtet werden sollen. Die Wasserstoffbrückenbindung ist eine gerichtete Wechselwirkung zwischen einem Akzeptor und einem Wasserstoffatom. Diese Ausrichtung wird durch den Winkel in der geometrischen Bedingung berücksichtigt. Wie sich aber gezeigt hat, ist der Zusammenhang des Winkels ϑ mit der Paarwechselwirkungsenergie nicht eindeutig. Während ϑ bei der Wasserstoffbrücke mit dem *trans*-Wasserstoff bei z. B. -15 kJ/mol im Mittel schon über 30° beträgt, liegt der Winkel beim *cis*-Wasserstoff bei der gleichen Paarenergie durchschnittlich noch unter 20° . Die Ausrichtung ist in dem Fall also beim *cis*-Wasserstoff stärker als beim *trans*-Wasserstoff. Die Paarenergie erscheint daher als Kriterium für die Wasserstoffbrückenbindung beim Formamid wenig geeignet zu sein. Wie gezeigt, liegt der Fall beim Wasser ganz anders, da hier die Wasserstoffatome gleichwertig sind, so dass für das Wasser das energetische Kriterium brauchbar erscheint.

Die durchschnittliche Anzahl der H-Brücken schließt das Bild der vorherrschenden linearen Ketten aus, da sich in beiden Definitionen und beiden Modellen über den *cis*-Wasserstoff auch außerhalb eines Ringdimers signifikant Wasserstoffbrücken bilden, wodurch sich die Kette zwangsläufig verzweigt bzw. von der Linearität abweicht. Zudem müssten die *trans*-Wasserstoffatome ungefähr zwei H-

3 Formamid-Wasser-Mischungen

Brücken pro Molekül bilden, um die Kette aufrechtzuerhalten. Auch die Winkelverteilungen des *trans*-Wasserstoffs sprechen gegen die linearen Ketten. Bei niedrigen Paarenergien stimmt das Dimer zwar recht gut mit der postulierten Geometrie (Abb. 3.2) überein, aber die Verteilung von ψ und auch von γ zusammen mit der Schwerpunktsabstandsverteilung zeigen, dass die Moleküle zueinander verdreht sind. Die Anzahl der Bindungen durch Dimere, welche im Übrigen bei beiden Modellen und Definitionen praktisch gleich bleibt, bedeutet, dass von acht Molekülen ein Ringdimer (aus zwei der Moleküle) gebildet wird.

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

3.4.1 Radiale Paarverteilungsfunktionen

Ein Vergleich der Formamidmodelle und die Wasserpaarverteilungsfunktionen

Beim reinen Formamid ergaben sich nur geringe Unterschiede zwischen den Modellen. In der Mischung bietet sich ein ähnliches Bild. Die Paarverteilungskurven (für alle untersuchten Konzentrationen) zwischen dem Wasserstoff des Wassers (H_W) und dem Sauerstoff des Formamids (O_{FA}) in Abbildung 3.25 (links) zeigen nur sehr geringe Unterschiede, während sich die unterschiedlichen Formamidmodelle auf die Verteilung zwischen den Wassersites stärker auswirkt (in der Abbildung rechts). Die Positionen unterscheiden sich zwar praktisch nicht, aber die Höhe der Peaks ist beim OPLS-Modell ein wenig niedriger. Die Peakhöhe steigt aber in allen Fällen recht gleichmäßig mit steigender Formamidkonzentration. Bei $x_{FA} = 0,9$ fällt die Kurve H_W-O_W nach dem zweiten Maximum unter alle anderen und bricht so den Trend, der sich durch die Kurven bei niedrigeren Konzentrationen abgezeichnet hatte.

Allein bei $x_{FA} = 0,7$ ergibt sich ein größerer Unterschied zwischen den Modellen, der sich aber nur in den Wasserverteilungsfunktionen zeigt. In Abbildung 3.26 sind daher einige ausgewählte Kurven für diese Konzentration gezeigt, um diese Unterschiede näher zu untersuchen. Die Paarverteilungskurve zwischen Amidwasserstoff und Sauerstoff des Wassers für beide Modelle (Abbildung 3.26, oben) zeigt nur geringe Abweichungen. Wie im reinen Formamid ergibt sich beim OPLS-Modell eine etwas höhere Kurve, die aber die gleichen Positionen für die Minima und Maxima zeigt. Genauso verhalten sich die Massenschwerpunkt-paarverteilungen zwischen Formamidmolekülen und zwischen Formamid- und Wassermolekülen im Unterschied zur Paarverteilung zwischen den Schwerpunkten des Wassers (Abbildung 3.26, unten). Für letztgenannte Kombination verläuft die Cordeiro-Kurve nach dem ersten Maximum quasi parallel zur OPLS-Kurve. Auch in der vorigen Abbildung (3.25, rechts) in der H_W-O_W -Kurve bei der gleichen Konzentration ist der gleiche Effekt zu sehen, wenn auch weniger deutlich zu erkennen.

Der Vergleich der Positionen der ersten Minima der genannten Paarverteilungsfunktionen und der dazugehörigen Koordinationszahlen bestätigt das Bild (Abbildung 3.27). Letztere (untere Kurven) unterscheiden sich für H_W-O_{FA} fast gar nicht, während für H_W-O_W die Unterschiede etwas deutlicher sind und bei $x_{FA} = 0,7$ am größten. Die Positionen jedoch weichen maximal um das Diskretisierungsintervall der Paarverteilungsfunktionen ab. Die Unterschiede sind daher kaum als signifikant zu bezeichnen.

Der lineare Verlauf der Koordinationszahlen mit der Konzentration belegen auch, dass die steigende Peakhöhe der H_W-O_W -Kurven mit zunehmender Formamidkonzentration kein Hinweis auf eine höhere Ordnung der Wassermoleküle ist. Die Paarverteilungsfunktion ist der Quotient von der lokalen und der durchschnittlichen Teilchenzahldichte, die beide mit zunehmender Formamidkonzentration sinken. Wenn die lokale Teilchenzahldichte weniger stark sinkt als die durch-

3 Formamid-Wasser-Mischungen

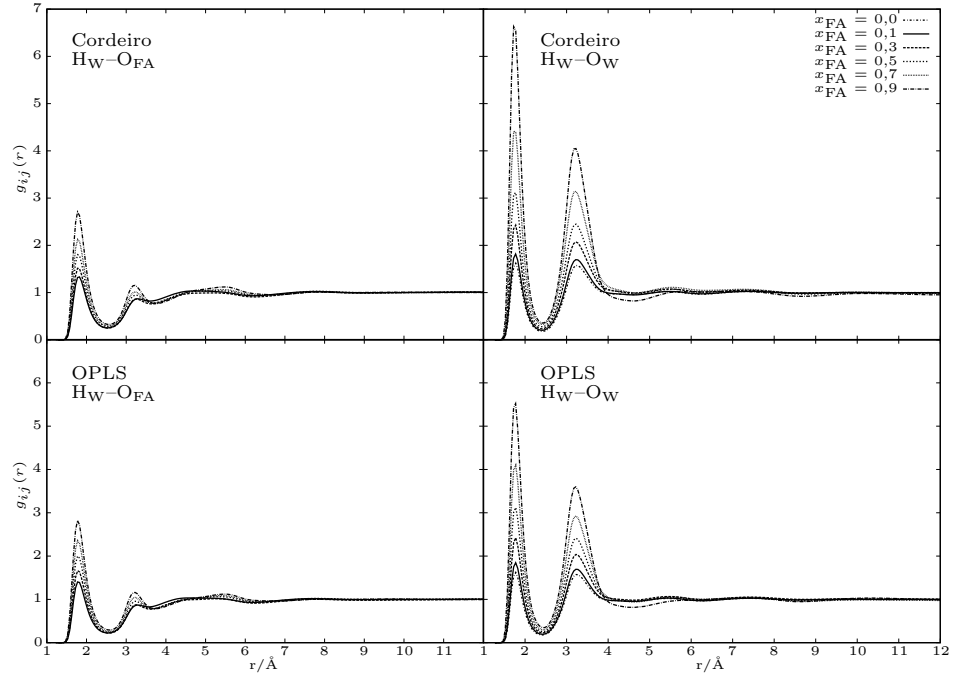


Abbildung 3.25: Die Paarverteilungsfunktionen zwischen dem Wasserstoff des Wassers und dem Sauerstoff des Formamids (*links*) bzw. dem Sauerstoff des Wassers (*rechts*) für die untersuchten Konzentrationen. *Oben:* für das Cordeiro-Modell, *unten:* für OPLS. Es sind nur geringe Unterschiede zwischen den Modellen erkennbar.

schnittliche, dann kommt es zu einer Erhöhung der Peaks. Im umgekehrten Fall zu einer Erniedrigung[142, 26]. An den sinkenden Koordinationszahlen für H_W-O_W erkennt man, dass die durchschnittliche Teilchenzahldichte von Wasser stärker sinken muss als die lokale (s. a. Einführung [26]), da erstere zur Berechnung der Koordinationszahlen verwendet wird. Die Positionen der Peaks sind aber trotz Konzentrationsänderung unverändert, daher bleibt auch die räumliche Anordnung der Wassermoleküle zueinander unverändert.

Die beiden Modelle unterscheiden sich ähnlich wenig wie im reinen Formamid. Auffällig ist nur die bereits erwähnte Abweichung der Wasser-Wasser-Kurve bei $x_{FA} = 0.7$. Auch die restlichen für die Wasserstoffbrücken relevanten Paarverteilungen sind nur wenig unterschiedlich und werden daher nur für das Cordeiro-Modell gezeigt, da nur dieses auch den Formylwasserstoff berücksichtigt.

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

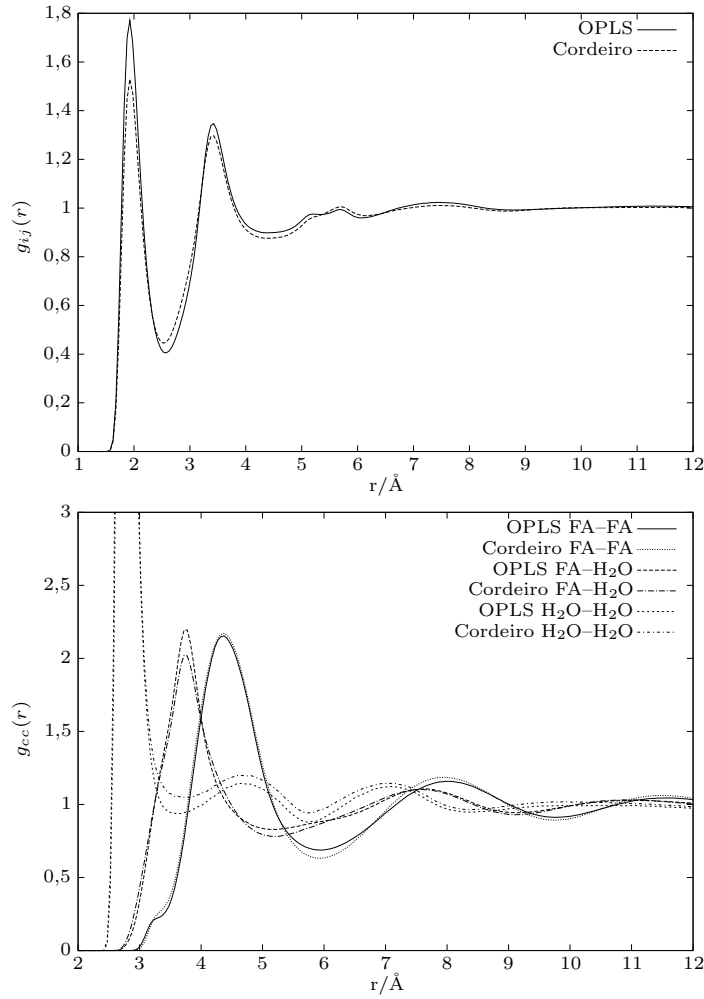


Abbildung 3.26: Paarverteilungsfunktionen für $x_{\text{FA}} = 0,7$. *Oben:* zwischen Amidwasserstoff und Sauerstoff des Wassers für beide Modelle. Die Unterschiede sind geringfügig. *Unten:* zwischen den Massenschwerpunkten ($g_{cc}(r)$, c für englisch „center of mass“) für beide Modelle. Auffällig ist die Wasser–Wasser-Kurve, da im Cordeiro-Modell die Kurve quasi parallel nach oben verschoben ist.

Paarverteilungen der Amidwasserstoffe

Abbildung 3.28 zeigt die Paarverteilungsfunktionen für beide Amidwasserstoffe (*cis* und *trans*) zu den beiden verschiedenen Sauerstoffen von Formamid (FA) und Wasser (W).

3 Formamid-Wasser-Mischungen

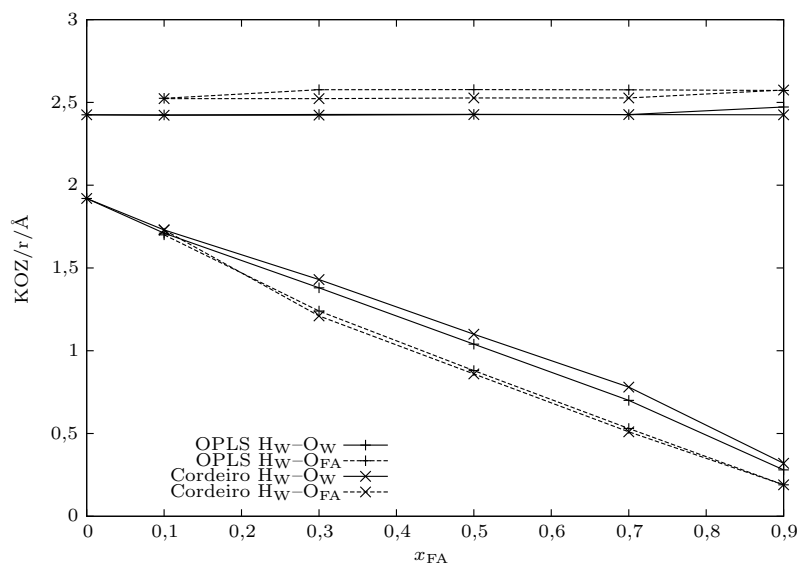


Abbildung 3.27: Die oberen Kurven zeigen die Position des ersten Minimums in der entsprechenden Paarverteilungsfunktion. Die unteren die dazugehörige Koordinationszahl (KOZ).

Mit dem Formamidsauerstoff zeigen die Kurven einen klaren Trend. Die Höhe des ersten Maximums sinkt mit abnehmender Formamidkonzentration, im genauen Gegensatz zu den H_W-O_W -Kurven, beim zweiten Maximum ist es eher umgekehrt. Jedoch liegt die Kurve für $x_{FA} = 0,1$ nach dem zweiten Peak deutlich über eins, was für beide Amidwasserstoffe gilt. Im Übrigen liegen die Peakhöhen des ersten Maximums beim *cis*-Wasserstoff näher beisammen als beim *trans*. Mit zunehmender Wasserkonzentration zeigen die Kurven nach dem zweiten Maximum weniger Struktur.

Die Erniedrigung der Peaks mit steigender Wasserkonzentration hängt mit der im Vergleich zur lokalen Teilchenzahldichte im geringeren Maße abnehmenden durchschnittlichen Teilchenzahldichte des Formamids im Unterschied zum Wasser zusammen (s. o.). Die Dichten, auch für das Wasser, sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst. Während für Wasser die durchschnittliche Teilchenzahldichte von der reinen Flüssigkeit zur geringsten Konzentration auf etwa 5 % abfällt, beträgt sie bei der geringsten Formamidkonzentration noch etwa 20 % der Dichte des reinen Lösungsmittels.

Beim Wassersauerstoff weichen die Kurven beider Amidwasserstoffe für $x_{FA} = 0,1$ nach dem zweiten Peak vom Trend der anderen ab. Nachdem die Kurven bei den ersten zwei Peaks noch unter allen anderen gelegen hat, verlaufen sie danach über diesen. Beim *cis*-Wasserstoff ist es etwas deutlicher, außerdem scheint sie mit der $x_{FA} = 0,3$ -Kurve bis etwa 7 \AA parallel zu laufen.

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

Tabelle 3.9: Gesamt- und partielle Teilchenzahldichten der untersuchten Mischungen. Die experimentellen Dichten stammen aus [145].

x_{FA}	ρ (\AA^3)	ρ_{FA} (\AA^3)	ρ_{W} (\AA^3)
0,0	0,0333	...	0,0333
0,1	0,0299	0,0030	0,0269
0,3	0,0246	0,0074	0,0172
0,5	0,0209	0,0104	0,0104
0,7	0,0181	0,0127	0,0054
0,9	0,0160	0,0144	0,0016
1,0	0,0151	0,0151	...

Die Änderungen in den Positionen der ersten Extrema sind in Abbildung 3.29 verglichen. Das erste Maximum liegt bei allen vier Kurven, also beide Amidwasserstoffe mit beiden Sauerstoffen, praktisch bei der gleichen Position bei gleicher Konzentration. Mit steigender Formamidkonzentration sinkt der Abstand etwas. Tatsächlich dürfte die Kurve kontinuierlich sinken, was aber aufgrund der Diskretisierung nicht darstellbar ist. Der Unterschied in der Position der niedrigsten zur höchsten Formamidkonzentration entspricht genau dem Diskretisierungsintervall. Der Abstand des ersten Maximums sinkt also beim *trans*-Wasserstoff schon bei etwas niedrigeren Formamidkonzentrationen als der *cis*-Wasserstoff. Entsprechend verhält sich Wassersauerstoff zu Formamidsauerstoff.

Ähnlich liegt der Fall beim zweiten Maximum. Allerdings ist der Abstand beim Formamidsauerstoff im Vergleich zum Wassersauerstoff etwas größer. Der Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Wasserstoff ist hier größer als beim ersten Maximum, insbesondere bei den höheren Formamidkonzentrationen bzw. beim Formamidsauerstoff.

Die Position des ersten Minimums ist dagegen bei den beiden verschiedenen Sauerstoffen deutlich voneinander verschieden. Beim Wassersauerstoff steigt die Kurve des *trans*-Wasserstoffes erst zu $x_{\text{FA}} = 0,9$ an, während die *cis*-Kurve nur bei $x_{\text{FA}} = 0,3$ einbricht, allerdings nur um die Größe des Diskretisierungsintervalls. Bei den Kurven des Formamidsauerstoff sind die Positionen um fast $0,2 \text{ \AA}$ größer und steigen zu den höheren Formamidkonzentrationen leicht an. Die *cis*-Kurve etwas früher.

Die Unterschiede aufgrund der verschiedenen Konzentrationen liegen also eher in den Bereichen jenseits des zweiten Maximums (s. a. Abb. 3.28). Hauptsächlich aber bei den Kurven zwischen den Formamidmolekülen, also $\text{H}_{\text{N}_{\text{c,t}}}-\text{O}_{\text{FA}}$, während bei den Kurven mit dem Wassersauerstoff lediglich die der niedrigsten Formamidkonzentration auffällt, ähnlich der $\text{H}_{\text{W}}-\text{O}_{\text{W}}$ -Kurve (Abb. 3.25), die von den anderen bei der niedrigsten Wasserkonzentration abweicht.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

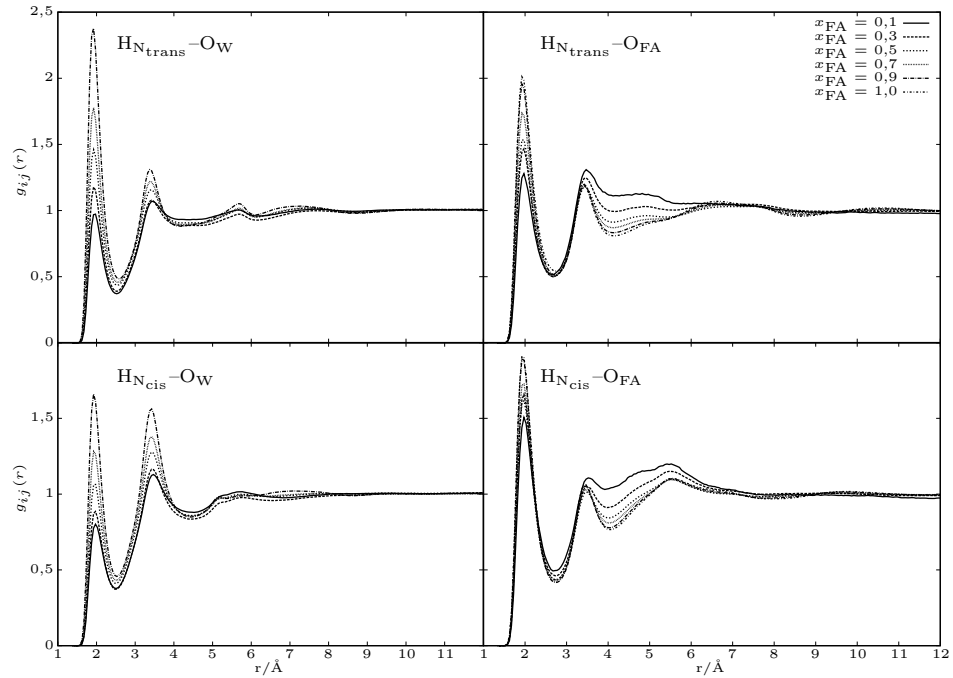


Abbildung 3.28: Paarverteilungsfunktionen zwischen den beiden Amidwasserstoffen (*cis*: $H_{N_{cis}}$ /*trans*: $H_{N_{trans}}$) und den beiden Sauerstoffen von Formamid (FA) und Wasser (W) für das Cordeiro-Modell. Mit dem Wassersauerstoff fallen die höchste und niedrigste Konzentration auf.

Abbildung 3.30 zeigt die ersten und zweiten Koordinationszahlen aus den Amidwasserstoff/Sauerstoff-Paarverteilungsfunktionen (bis zum ersten bzw. zweiten Minimum) in Abhängigkeit der Formamidkonzentration. Die ersten Koordinationszahlen für $H_{N_{c,t}}-O_{FA}$ sind bei den niedrigeren Formamidkonzentrationen nahezu gleich groß bis ab $x_{FA} = 0,9$ der Wert für den *trans*-Wasserstoff stärker zunimmt als der des *cis*-Wasserstoff. Die $H_{N_t}-O_W$ -Koordinationszahl sinkt nahezu linear mit steigender Formamidkonzentration, im Unterschied zur *cis*-Kurve, die bei $x_{FA} = 0,3$ von dem linearen Verlauf nach unten abweicht. Auch die Differenz zwischen den Koordinationszahlen bei $H_{N_{c,t}}-O_{FA}$ ist bei dieser Konzentration etwas höher als bei den anderen Konzentrationen (ausgenommen bei $x_{FA} = 0,9$ und $1,0$). Bei den entsprechenden Konzentrationen (also $x_{FA} = 0,3$ entspricht $x_{H_2O} = 0,7$) sind die ersten Koordinationszahlen von $H_{N_{c,t}}$ zum Formamidsauerstoff aber immer höher als zum Wassersauerstoff. Außerdem ist die erste Koordinationszahl des *trans*-Wasserstoffs zum Wassersauerstoff immer höher als die des *cis*-Wasserstoffs. Die Differenz nimmt aber mit zunehmender Formamidkonzentration ab.

Bei der zweiten Koordinationszahl verhalten sich die Amidwasserstoffe umgekehrt, der *cis*-Wasserstoff hat also die größeren Werte. Die zweite Koordinations-

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

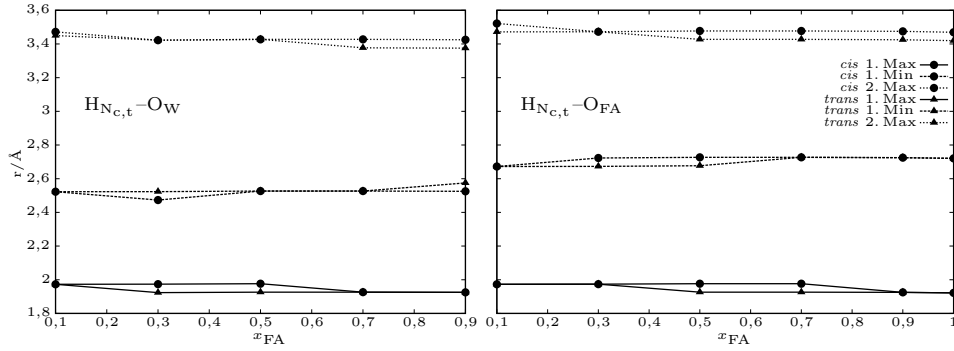


Abbildung 3.29: Positionen des ersten und zweiten Maximums und des ersten Minimums in den Paarverteilungsfunktionen der Amidwasserstoffe zu den Sauerstoffen der beiden Komponenten (Cordeiro-Modell).

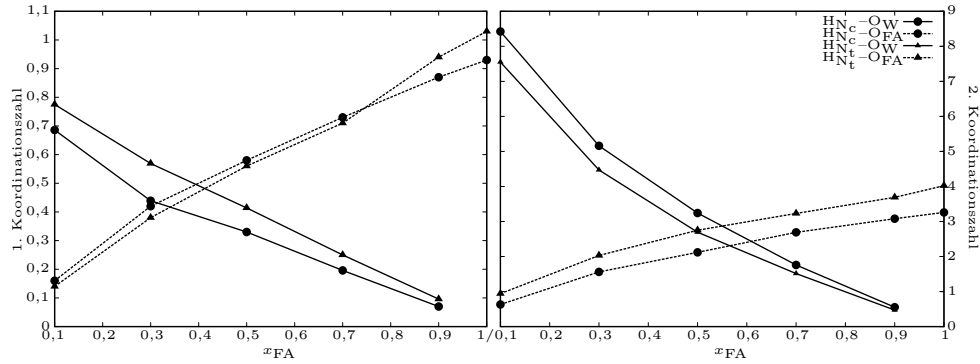


Abbildung 3.30: Die ersten (*links*) und zweiten (*rechts*) Koordinationszahlen aus den Amidwasserstoff/Sauerstoff-Paarverteilungen (Cordeiro-Modell).

zahl um den Formamidsauerstoff ist beim *trans*-Wasserstoff wieder höher als beim *cis*. Diesmal bleibt die Differenz aber fast konstant über den Konzentrationsbereich.

Somit ergibt sich für die erste Solvathülle, dass der Unterschied zwischen den Koordinationszahlen der beiden Amidwasserstoffe (siehe Abschnitt 3.3) bei niedrigeren Formamidkonzentrationen als $x_{\text{FA}} = 0,9$ verschwindet. Außerdem gilt für die erste Koordinationssphäre, dass sich mehr *trans*-Wasserstoffe um den Wassersauerstoff befinden als *cis*-Wasserstoffe, was sich bei der zweiten Solvathülle umkehrt, deren Koordinationszahlen auch deutlich stärker von der Konzentration abhängen als die der ersten.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

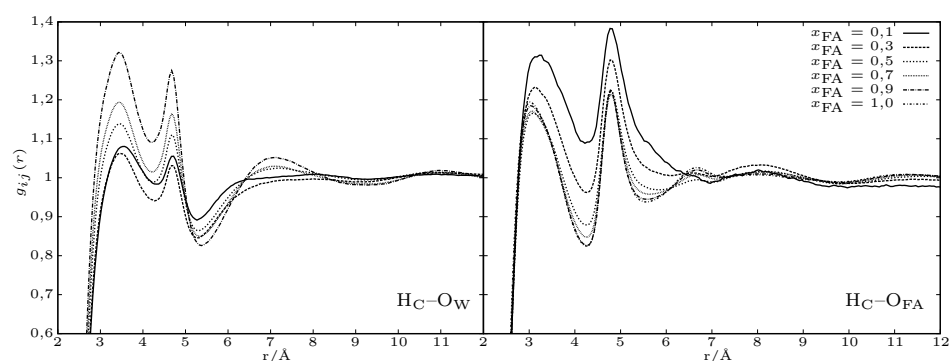


Abbildung 3.31: Die Paarverteilungsfunktionen zwischen dem Formylwasserstoff (H_C) und den Sauerstoffen von Wasser (W) und Formamid (FA) für alle Mischungen mit dem Cordeiro-Modell.

Paarverteilungen des Formylwasserstoffs

Die Paarverteilungsfunktionen zwischen dem Formylwasserstoff und den Sauerstoffsites des Wassers und Formamids (Abbildung 3.31) zeigen wieder bei der kleinsten Formamidkonzentration ein von den anderen Mischungen abweichendes Verhalten. Bei H_C-O_W liegt das erste Maximum deutlich von den anderen Kurven verschieden bei einem etwas höheren Wert. Auch die Positionen der beiden Minima sind anders. Das erste liegt etwas weiter weg, während sich das zweite im Vergleich mit den anderen Kurven beim niedrigsten Wert befindet. Interessant ist dabei, dass sich das zweite Maximum bei allen Kurven bei dem gleichen Abstand befindet.

Abbildung 3.32 zeigt die Positionen der Extrema in Abhängigkeit von der Formamidkonzentration. Deutlich stärker als bei den bisherigen Paarverteilungsfunktionen verändert sich die Position des ersten Maximums sowohl mit dem Wasser- als auch mit dem Formamidsauerstoff, aber in gleicher Weise. Anders verhält es sich beim ersten Minimum. Dort sinkt der Abstand in der H_C-O_W -Kurve mit der Formamidkonzentration, während mit dem Formamidsauerstoff der Abstand in quasi komplementärer Weise steigt.

Beim zweiten Maximum sind die Unterschiede deutlich weniger dramatisch. Dagegen ändert sich die Position des zweiten Minimums der H_C-O_{FA} -Kurve deutlich. Bei $x_{FA} = 0,1$ existiert in dieser Region kein Minimum mehr. Bei den zweiten Minima der H_C-O_W -Kurve fällt wieder der Punkt bei $x_{FA} = 0,3$ auf.

Räumliche Verteilungen

Die nächsten Abbildungen (3.33 und 3.34) zeigen die räumlichen Bereiche, in denen sich die Sauerstoffsites der beiden Flüssigkeiten bevorzugt in der ersten Solvathülle um ein Formamidmolekül befinden. Die erste Solvathülle ist hier der Bereich bis zum ersten Minimum der $C-O_{FA,W}$ -Paarverteilungsfunktionen. Für den Wassersauerstoff ist der Bereich gelb gefärbt, für den Formamidsauerstoff weiß.

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

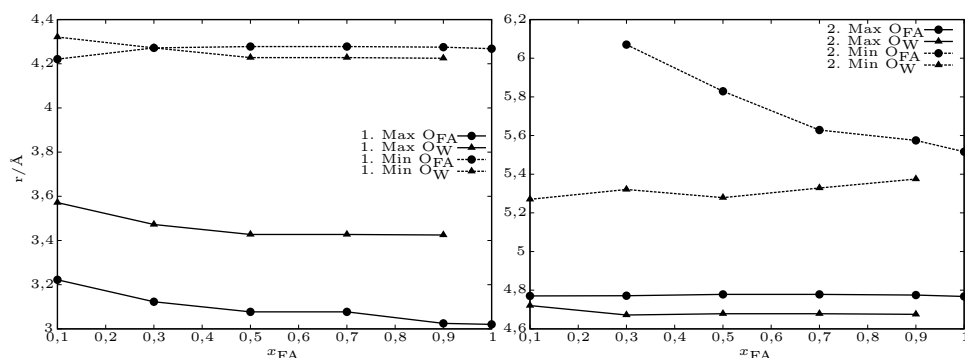


Abbildung 3.32: Die Positionen der Extrema der Paarverteilungsfunktionen zwischen dem Formylwasserstoff (HC) und den Sauerstoffen von Wasser (W) und Formamid (FA) für alle Mischungen mit dem Cordeiro-Modell.

Die beiden „Kappen“ um die Amidwasserstoffe nehmen beide Sauerstoffe ein, was teilweise nur schwer zu erkennen ist. Im großen (gelben) Bereich um den Carbonylsauerstoff befinden sich die Sauerstoffe der Wassermoleküle, die über ein Wasserstoff am Sauerstoff des Formamids gebunden sind. Der Sauerstoff eines anderen Formamidmoleküls befindet sich nicht mehr im untersuchten Abstand.

Beachtenswert ist außerdem der Unterschied der Solvation des Formylwasserstoffs in den Modellen. Im Cordeiro-Modell zeigt sich eine Struktur, die aufgrund des fehlenden Sites im OPLS-Modell nicht auftritt. In beiden Fällen nehmen die Wassermoleküle eine etwas andere Position ein, als die Formamidmoleküle.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Bereiche keine quantitative Aussage zulassen. Die Koordinationszahlen wurden bereits gezeigt. Wegen den unterschiedlichen Konzentrationen befinden sich auch unterschiedlich viele Moleküle in den gezeigten Bereiche. Wichtig ist hier eigentlich nur die Tatsache, dass sich die Raumbereiche, in denen sich die betrachteten Sites befinden, nicht von der Konzentration abhängen. Die erste Solvathülle behält ihre Struktur bei jedem Mischungsverhältnis bei.

Abbildung 3.35 zeigt die Bereiche, die von den Sauerstoffen der zweiten Solvathülle bevorzugt eingenommen werden, also vom ersten bis zum zweiten Minimum der $C-O_{FA,W}$ -Paarverteilungsfunktionen. Die Farbgebung bleibt die gleiche wie oben.

Bei den kleineren Konzentrationen gibt es zu wenig Formamidmoleküle für klar definierte Bereiche. Interessant ist die Ballung der Wassersauerstoffe am *trans*-Amidwasserstoff (gut zu sehen bei $x_{FA} = 0,1$ und $0,3$). Der Bereich ist deutlicher zu erkennen als beim *cis*-Wasserstoff.

Die unterschiedlichen Konzentrationen haben aber praktisch keine Auswirkung auf die Platzierung der Bereiche.

Aus den bisher gezeigten Verteilungsfunktionen kann keine klare Konzentrationsabhängigkeit der Struktur der Mischungen abgeleitet werden.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

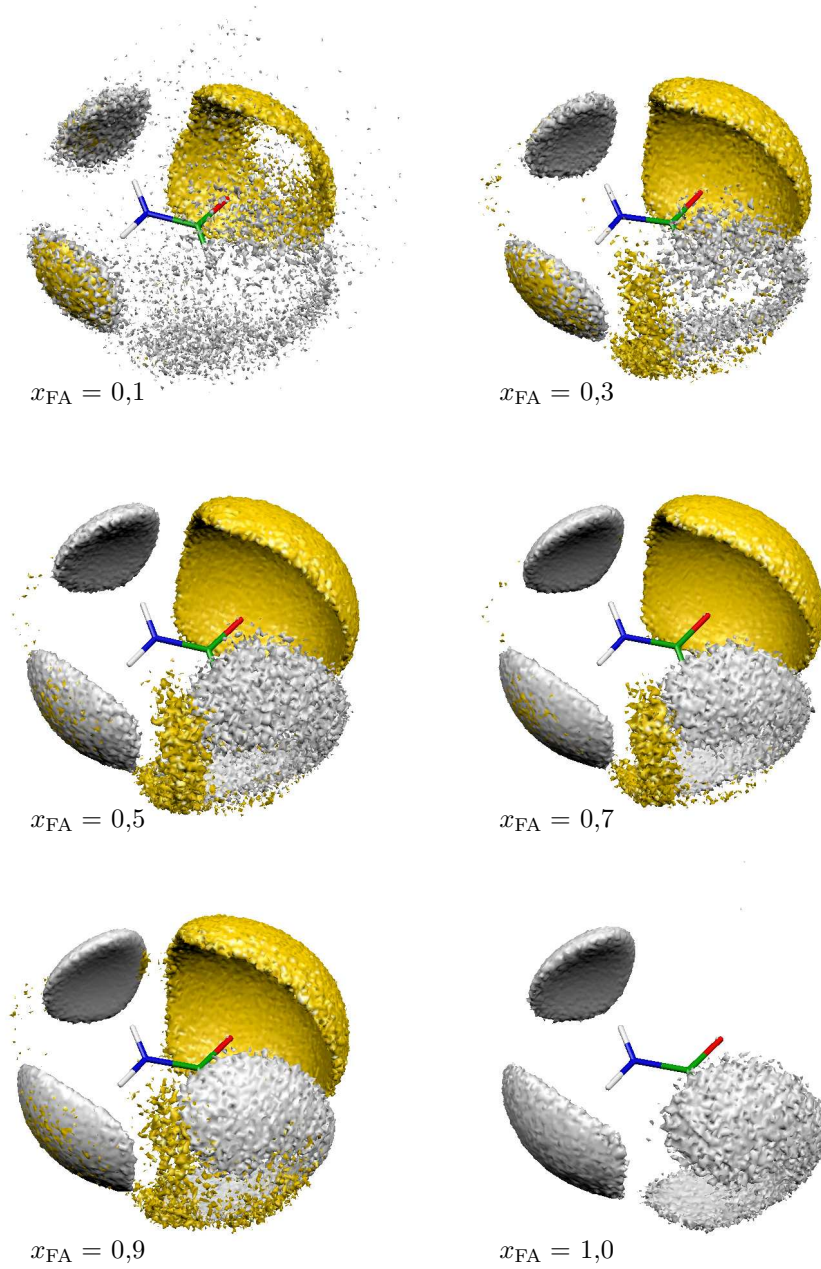


Abbildung 3.33: Die Bilder geben die Bereiche an, in denen sich bevorzugt Sauerstoffe der ersten Solvathülle um den Kohlenstoff (bis zum ersten Minimum der entsprechenden Paarverteilungsfunktion) aufhalten. *Gelb:* Sauerstoffe des Wassers und *Weiß:* Sauerstoffe des Formamid. (Cordeiro-Modell)

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

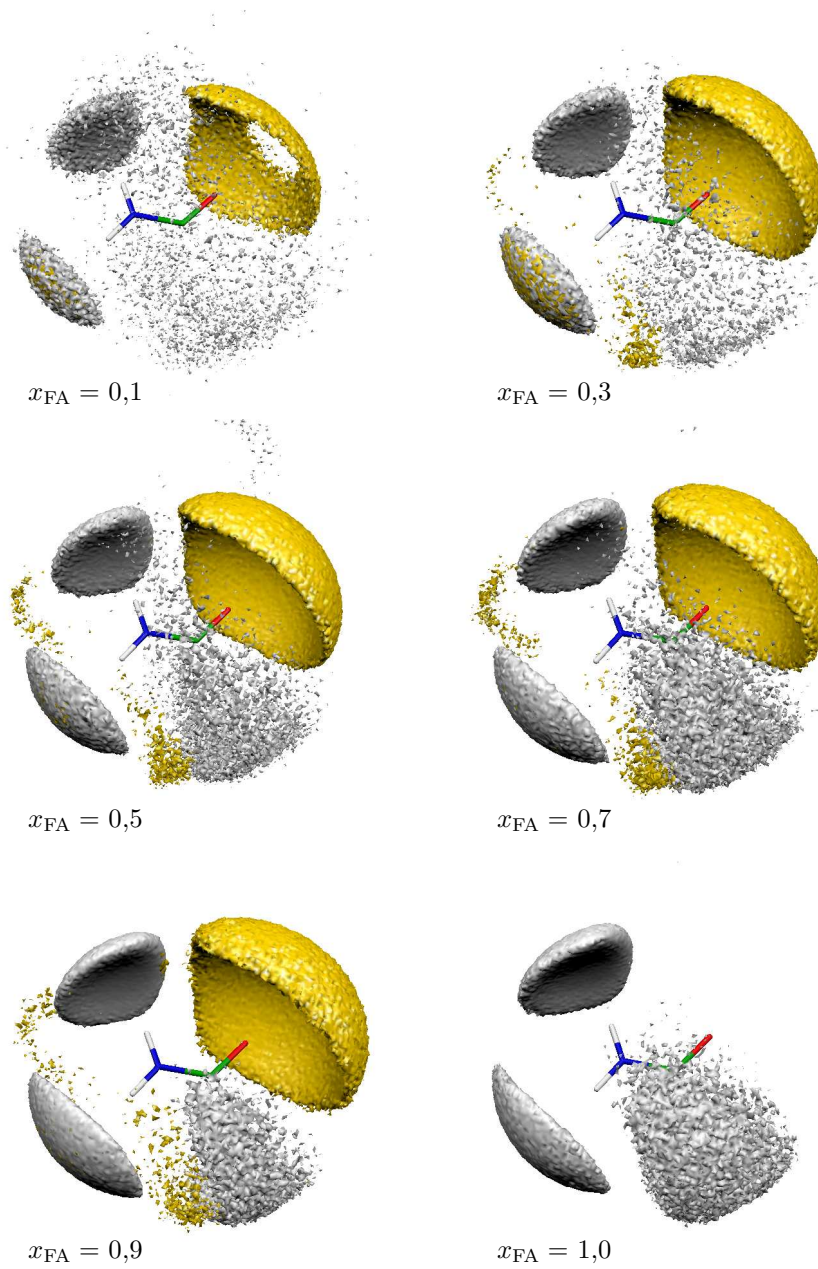


Abbildung 3.34: Die Bilder geben die Bereiche an, in denen sich bevorzugt Sauerstoffe der ersten Solvathülle um den Kohlenstoff (bis zum ersten Minimum der entsprechenden Paarverteilungsfunktion) aufhalten. *Gelb:* Sauerstoffe des Wassers und *Weiß:* Sauerstoffe des Formamid. (OPLS-Modell)

3 Formamid-Wasser-Mischungen

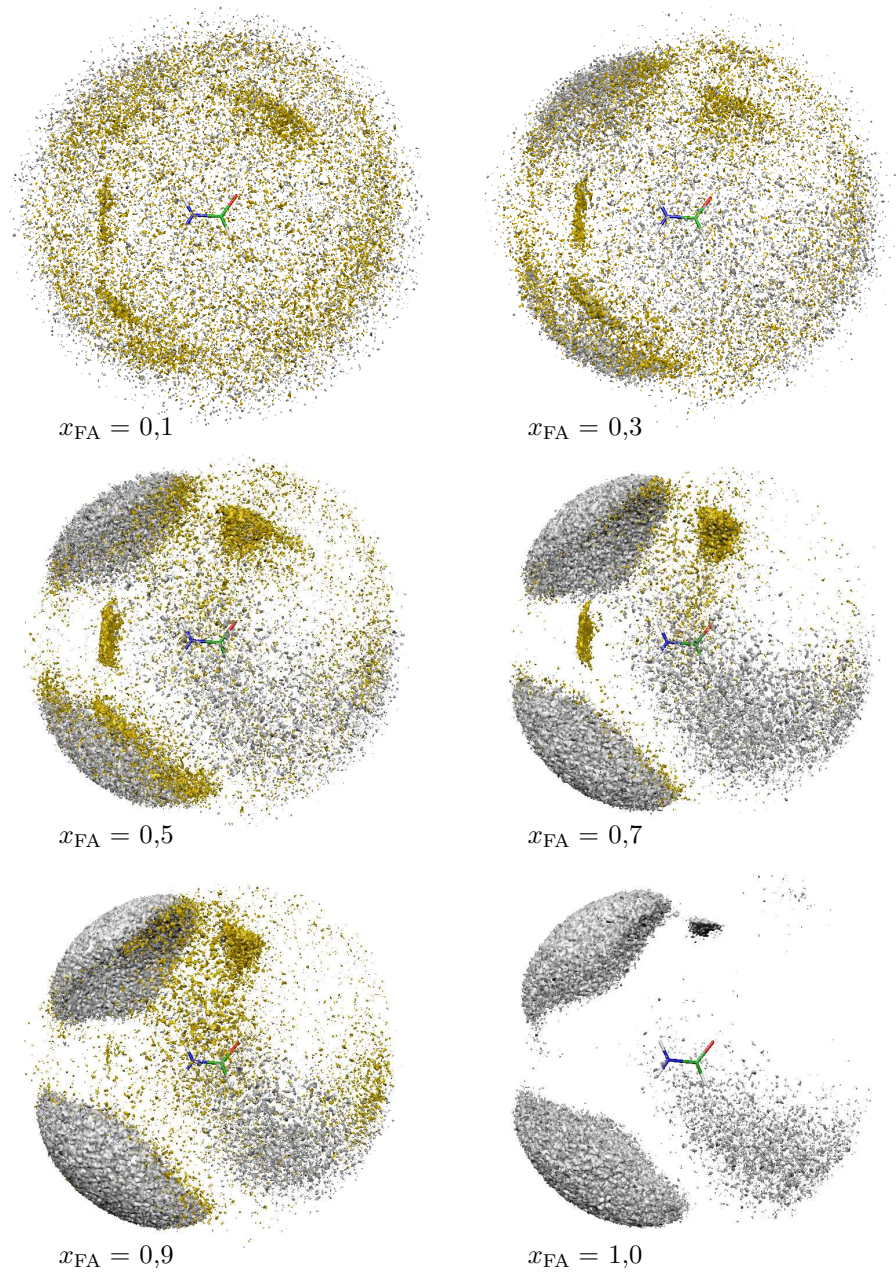


Abbildung 3.35: Die Bilder geben die Bereiche an, in denen sich bevorzugt Sauerstoffe der zweiten Solvathülle um den Kohlenstoff (vom ersten bis zum zweiten Minimum der entsprechenden Paarverteilungsfunktion) aufhalten. *Gelb:* Sauerstoffe des Wassers und *Weiß:* Sauerstoffe des Formamid. (Cordeiro-Modell)

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

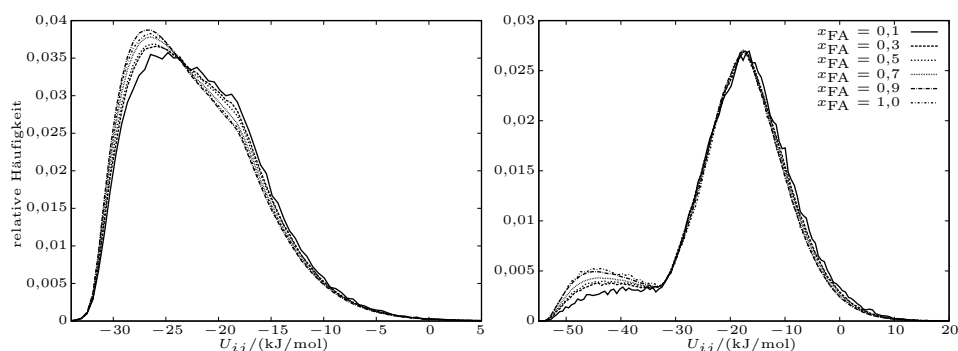


Abbildung 3.36: Paarenergieverteilung für Formamidmolekülpaare, deren Bindung über $\text{O}_{\text{FA}}\text{--H}_{\text{Ntrans}}$ (*links*) bzw. $\text{O}_{\text{FA}}\text{--H}_{\text{Ncis}}$ (*rechts*) kürzer als $2,72 \text{ \AA}$ ist. Interessant ist, dass sich rechts nur der Bereich der Ringdimere ändert.

Zwischen den verschiedenen Formamidmodelle ergaben sich auch nur wenige Unterschiede, hauptsächlich beim Formylwasserstoff und ein wenig beim Einfluss auf das Wasser. Der Doppelpeak in den $\text{H}_{\text{W}}\text{--O}_{\text{W}}$ -Paarverteilungen bleibt über alle Konzentrationen erhalten, was dafür spricht, dass die Anordnung der Wassermoleküle untereinander auch in der Mischung nicht zerstört wird. Ebenso verändern sich die Kurven für die Formamid-Formamid-Paarverteilungen nicht. Zwei Konzentrationen, $x_{\text{FA}} = 0,3$ und $0,7$, sind durch geringe Unterschiede aufgefallen. Es bleibt also zu klären, ob diese Unterschiede signifikant sind und in anderen Größen ebenfalls auftreten.

3.4.2 Paarenergieverteilungen

Für Molekülpaare, die über eine der sechs möglichen Kombinationen für Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind, wurden die Paarenergieverteilungen berechnet, die in den folgenden sechs Bildern gezeigt sind. Es wurden nur die Paare einbezogen, deren O-H-Abstand unter der Entfernung des ersten Minimums in der entsprechenden Paarverteilungsfunktion liegt. Der Winkel ϑ der Wasserstoffbrücke wurde nicht berücksichtigt.

Die Energieverteilungen für die Formamidpaare sind in Abbildung 3.36 (Abstand O-H wie im reinen Formamid $2,72 \text{ \AA}$) gezeigt: links die Verteilung für über den *trans*-Wasserstoff verbundene Paare, die mit zunehmender Wasserkonzentration zu höheren Energien tendiert, was mit der wachsenden Konkurrenz der Wassermoleküle zusammenhängen könnte. Anders liegt der Fall bei der Verteilung, in der die Formamidpaare berücksichtigt wurden, die über den *cis*-Wasserstoff verbunden sind. Die Wassermoleküle haben nur Einfluss auf den Ringdimerbereich. Über -32 kJ/mol verändert sich mit der Konzentration praktisch nichts.

Abbildung 3.37 zeigt die Paarenergieverteilungen für die Fälle, dass die Abstände zwischen dem Formamidsauerstoff und dem Wasserwasserstoff (*links*) sowie

3 Formamid-Wasser-Mischungen

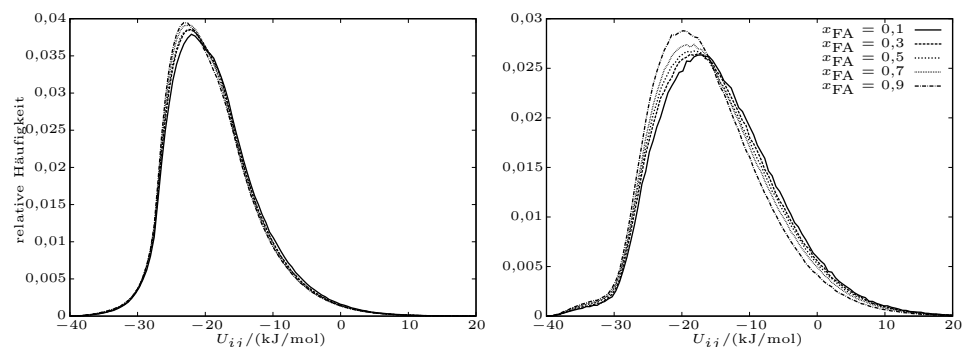


Abbildung 3.37: Paarenergieverteilung für Molekelpaare aus Wasser und Formamid, deren Abstand zwischen $O_{FA}-H_W$ (*links*) bzw. $O_W-H_{N_{cis}}$ (*rechts*) kürzer als $2,52 \text{ \AA}$ ist. Der Fortsatz unter -30 kJ/mol deutet auf ein Ringdimer hin.

zwischen dem Wassersauerstoff und dem *cis*-ständigen Amidwasserstoff (rechts) kleiner als $2,52 \text{ \AA}$ (erstes Minimum der entsprechenden Paarverteilungsfunktion) betragen. Unter etwa -30 kJ/mol zeigt sich ein Fortsatz bei sehr geringen Häufigkeiten, was auf die Existenz eines Ringdimers hinweist. Interessant ist außerdem, dass sich die Verteilung für die über $O_{FA}-H_W$ verbundenen Paare kaum mit der Konzentration ändert. In anderen Fall ($O_W-H_{N_{cis}}$) verschiebt sich die Verteilung mit zunehmender Formamidkonzentration zu niedrigeren Energien.

Die Energieverteilungen für die Kombinationen O_W-H_W mit Abstand kleiner $2,43 \text{ \AA}$ und $O_W-H_{N_{trans}}$ (Abstand kleiner $2,52 \text{ \AA}$) sind in Abbildung 3.38 gezeigt. Mit zunehmender Formamidkonzentration verschiebt sich das Maximum der Verteilungen in beiden Fällen zu niedrigeren Energien. Interessant ist außerdem, dass die Energieverteilung für die O_W-H_W -Paare im reinen Wasser und bei der niedrigsten Konzentration fast identisch ist.

Um den Einfluss der Konzentration auf die Ringdimere und die Wasserstoffbrücke besser untersuchen zu können, werden drei Quotienten betrachtet, die jeweils für beide Modelle und alle Kombinationen aus den Paarenergieverteilungen berechnet wurden. Dazu wurden zusätzlich die Verteilungen berechnet, für die nicht nur der O-H-Abstand bereits genannter Beschränkung unterlag, sondern auch der Winkel ϑ , der wieder maximal 30° betragen durfte.

η ist der Quotient aus der Anzahl der Paare im Ringdimerbereich nach dem geometrischen Kriterium und der Anzahl der Paare im Ringdimerbereich, wenn nur die Abstandsbedingung gilt.

ζ ist der Anteil der Paare im Ringdimerbereich an allen Paaren, die nach dem geometrischen Kriterium über mindestens eine Wasserstoffbrücke gebunden sind.

ξ ist das Verhältnis der Paare, die beide Bedingungen des geometrischen Kriteriums für eine Wasserstoffbrücke erfüllen, zu den Paaren, bei denen nur der

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

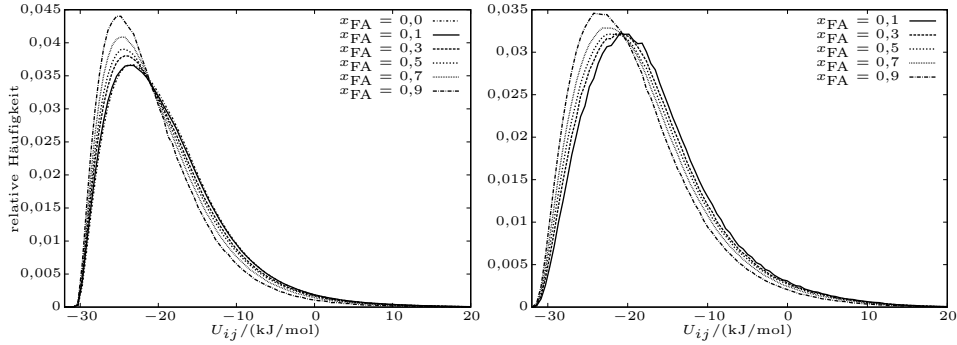


Abbildung 3.38: Paarenergieverteilung für Molekülpaare, deren Abstand zwischen O_W-H_W (*links*) bzw. $O_W-H_{N_{trans}}$ (*rechts*) kürzer als $2,43 \text{ \AA}$ bzw. $2,52 \text{ \AA}$ ist.

Abstand zwischen den entsprechenden Sites das Kriterium erfüllt. Es beschreibt den Anteil der Paare, deren Winkel ϑ maximal 30° wird, an den gezeigten Paarenergieverteilungen.

η und ζ für die Kombinationen, die laut den Paarenergieverteilungen Ringdimere bilden könnten, sind in der Abbildung 3.39 für beide Modelle gezeigt.

Die Anzahl der Ringdimere aus zwei Formamidmolekülen verringert sich durch die zusätzliche Bedingung eines Maximalwinkels bei allen Konzentrationen nur zwischen 6 und 8 % und zwar für beide Modelle nahezu gleich (durchgezogene Linien, linkes Bild). Die Zugabe von Wasser ändert nur sehr wenig. Dagegen sinkt der Anteil dieser Ringdimere an den über Wasserstoffbrücken gebundenen Paaren (ζ) mit zunehmender Wasserkonzentration recht deutlich (durchgezogene Linien, rechtes Bild). Im reinen Formamid sind es gut 16 % (OPLS) bzw. 18 % (Cordeiro). ζ sinkt dann bei $x_{FA} = 0,1$ auf etwa 11 %. Die Wassermoleküle verringern also den Anteil der Ringdimere an den über Wasserstoffbrücken gebundenen Formamidpaaren. Beim Vergleich der beiden Modelle gleichen sich die Werte bis $x_{FA} = 0,7$, bei höheren Formamidkonzentrationen ist der Anteil beim Cordeiro-Modell dann höher als beim OPLS-Modell. Dadurch erweckt die Kurve vom Cordeiro-Modell einen nahezu linearen Eindruck mit einem Ausreißer bei $x_{FA} = 0,3$, während bei der OPLS-Kurve eher der Wert bei der geringsten Formamidkonzentration als Abweichung von der Linearität erscheint.

Neben den Ringdimeren aus zwei Formamidmolekülen bilden sich anscheinend auch solche, die aus einem Wasser- und einem Formamidmolekül bestehen. Dabei bindet der Sauerstoff des Wassers an den *cis*-Wasserstoff des Formamids und der Sauerstoff des Formamids an einen Wasserstoff des Wassers. Die beiden Bindungen sind aber nicht gleichwertig, wie man schon an den Paarverteilungen gesehen hatte (Abbildungen 3.25 und 3.28).

Um tatsächlich Ringdimere zu bilden müssen beide Bindungen das geometrische Kriterium erfüllen. Hier werden aber die beiden Bindungen isoliert betrachtet. Da-

3 Formamid-Wasser-Mischungen

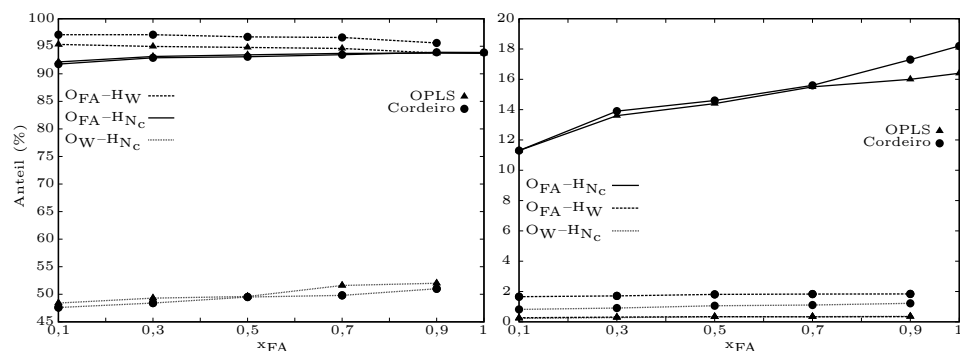


Abbildung 3.39: Die Anteile η (links) und ζ (rechts) für beide Modelle und die angegebenen Paarungen. Es werden nur Paare betrachtet, deren OH-Abstand den genannten Maximalwert nicht übersteigen. η ist der Anteil der Paare im Ringdimerbereich, bei denen ϑ unter 30° liegt, zu allen im Ringdimerbereich. ζ ist der Anteil der Paare im Ringdimerbereich an allen Paaren, die mindestens über eine H-Brücke (nach dem geometrischen Kriterium) gebunden sind.

her ist es nicht möglich, mit den hier gezeigten Anteilen Aussagen über die Ringdimere zwischen Wasser und Formamid zu treffen, sondern nur über die einzelnen Bindungen. Auf die Ringdimere soll später noch detailliert eingegangen werden.

Durch die Beschränkung des Winkels ϑ auf 30° wird der Unterschied zwischen den Paarungen noch deutlicher (gepunktete und gestrichelte Linien, linkes Bild). Während dadurch bei $O_W-H_{N_{cis}}$ nur um die Hälfte als tatsächliche Wasserstoffbrückenbindungen übrigbleiben, sind es bei $O_{FA}-H_W$ mehr als 95 %. Deren H-Brücken müssen also deutlich stärker ausgerichtet sein. Bei zunehmender Formamidkonzentration sinkt η für letztere Paarung und steigt für die erste. Die Steigung ist zwar ähnlich, da aber die Werte für $O_W-H_{N_{cis}}$ deutlich kleiner sind, bedeutet das einen größeren Einfluss der Konzentration auf das entsprechende η .

Der Anteil der Paare im Ringdimerbereich an den über Wasserstoffbrücken gebundenen Molekülpaares ist beim Cordeiro-Modell deutlich größer als beim OPLS-Modell und ist auch entsprechend des η s etwa doppelt so groß bei $O_{FA}-H_W$ im Vergleich zu $O_W-H_{N_{cis}}$. Es bilden sich also mit dem Cordeiro-Modell anteilmäßig mehr Ringdimere als mit dem OPLS-Modell (rechtes Bild, untere Kurven).

Anders als beim Cordeiro-Modell, bei dem die Anteile der Ringdimere in den beiden Paarenergieverteilungen (Abb. 3.37) nahezu gleich sind, ist der Anteil im Ringdimerbereich bei $O_W-H_{N_{cis}}$ für das OPLS-Modell etwa doppelt so groß wie bei $O_{FA}-H_W$. Bei beiden Modellen wirkt sich die Winkelbeschränkung etwa gleich stark aus (s. o.). Daher sind die Werte für das Cordeiro-Modell (Abb. 3.39, rechts, gestrichelte und gepunktete Linie mit Kreisen) unterschiedlich und die für das OPLS-Modell nahezu gleich groß (Abbildung rechts, gestrichelte und gepunktete Linie mit Dreiecken sind nicht unterscheidbar).

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

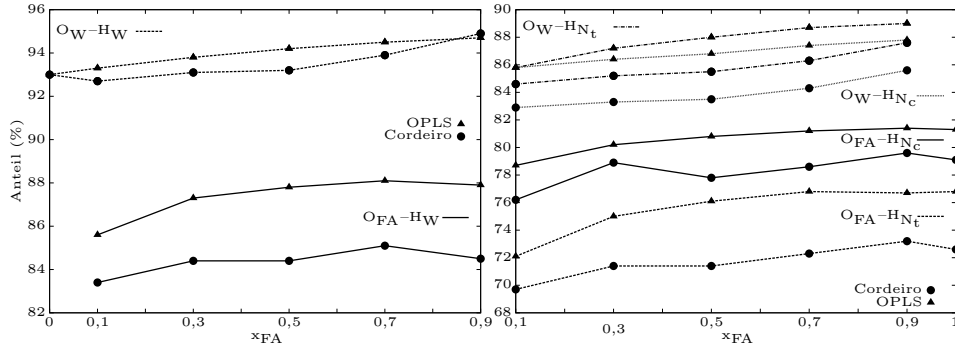


Abbildung 3.40: Die Anteile ξ für beide Modelle und für die angegebenen Paarungen. ξ ist der Anteil der Paare, bei denen $\vartheta \leq 30^\circ$ gilt, an denen, deren OH-Abstand nicht größer als der genannte Wert wird.

Der Quotient ξ beschreibt den Anteil der Wasserstoffe, die nach dem geometrischen Kriterium eine Wasserstoffbrücke bilden, an den Wasserstoffen, die sich in der ersten Solvathülle um den Sauerstoff des Wassers oder des Formamids befinden. Abbildung 3.40 zeigt die Werte für alle Donor-Akzeptor-Kombinationen und beide Formamidmodelle.

Zwischen 93 und 95 % der Wasserstoffe des Wassers in der ersten Solvathülle um den Wassersauerstoff bilden auch Wasserstoffbrücken. Dieser Wert ist höher als bei allen anderen Kombinationen. Bei der Mischung mit OPLS-Formamid verläuft die Kurve quasi linear und ansteigend zu höheren Formamidkonzentrationen (Abbildung 3.40, links). Je mehr Formamid vorhanden ist, desto stärker richten sich also die Wasserstoffe des Wassers auf den Sauerstoff eines anderen Wassermoleküls aus. Beim Cordeiro-Modell sinkt der Wert zunächst bei $x_{FA} = 0,1$ leicht, steigt dann schwach und ab $x_{FA} = 0,5$ stark an bis ξ bei $x_{FA} = 0,9$ dem von OPLS ähnelt. Die Veränderungen mit der Konzentration sind aber insgesamt recht gering im Vergleich zu Größe der Werte. Auch wenn sich der Verlauf bei beiden Modellen etwas unterscheidet, sind die Werte an sich recht ähnlich.

Deutlich größere Unterschiede zwischen den Formamidmodellen ergeben sich bei den drei Kombinationen mit dem Formamidsauerstoff. Interessanterweise sind diese Kurven von der Form her innerhalb eines Modells sehr ähnlich. Beim OPLS-Modell steigt die Kurve bei niedrigeren Formamidkonzentrationen stärker an und bleibt dann ab etwa $x_{FA} = 0,7$ nahezu konstant. Im Vergleich dazu fällt beim Cordeiro-Modell die Kurve zu $x_{FA} = 0,9$ bzw. zum reinen Formamid hin deutlich ab. Außerdem weichen die Kurven bei $x_{FA} = 0,5$ zu kleineren Werten ab. Allerdings könnte man auch, würde man die Cordeirokurven isoliert betrachten, die Werte bei $x_{FA} = 0,3$ und $x_{FA} = 0,7$ (bei $O_{FA}-H_W$) bzw. $x_{FA} = 0,9$ bei $O_W-H_{N_{cis}}$ und $O_W-H_{N_{trans}}$ als eine Abweichung interpretieren. Es gilt auch hier wieder, wie im reinen Formamid, dass die Wasserstoffbrücken zwischen dem Formamidsauerstoff und dem *cis*-Wasserstoff etwas stärker ausgerichtet sind (also ξ größer ist) als die mit dem *trans*-Wasserstoff. Die Werte von ξ für $O_{FA}-H_W$ liegen noch darüber.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

In der Kombination mit dem Sauerstoff des Wassers mit den Amidwasserstoffen liegt der Fall umgekehrt. Der *trans*-Wasserstoff ist etwas stärker als der *cis*-Wasserstoff auf den Wassersauerstoff ausgerichtet. Für beide Modelle sind die ξ -Werte etwa auf dem Niveau der $O_{FA}-H_W$ -Paarung. Im Cordeiro-Modell verlaufen beide Kurve sozusagen parallel und steigen zu höheren Formamidkonzentrationen stärker an. Die Kurven für das OPLS-Modell unterscheiden sich in diesen Punkten. Während die *cis*-Kurve fast linear erscheint, steigt die *trans*-Kurve bei niedrigeren Formamidkonzentrationen stärker an und flacht zu höheren Konzentrationen ab, ähnlich den Kurven mit dem Formamidsauerstoff.

Die Wasserstoffbrücken zwischen Moleküle verschiedener Spezies sind also gerichteter als zwischen zwei Formamidmolekülen und weniger gerichtet als zwischen zwei Wassermolekülen. Zudem macht es einen Unterschied, ob Formamid der Akzeptor und Wasser der Donor oder umgekehrt ist, zusätzlich zum Unterschied der beiden Amidwasserstoffe. Die $O_W-H_{N_{trans}}$ -Werte sind etwas höher als die von $O_{FA}-H_W$, die Werte von $O_W-H_{N_{cis}}$ dagegen liegen etwas darunter. Die höhere Partialladung der Amidwasserstoffe im OPLS-Modell (Tabelle A.3) erklären die höheren Werte im Vergleich zum Cordeiro-Modell.

Der Einfluss der Konzentration auf die Paarenergieverteilungen und die daraus berechneten Größen ist insgesamt gesehen recht gering. Am größten ist der Effekt auf die Formamid-Formamid-Ringdimere, wo der Anteil von reinen Formamid zur geringsten Konzentration um etwa 50–60 % abnimmt.

3.4.3 Winkelverteilungen

Wie beim reinen Formamid wurden auch für die Mischungen Winkelverteilungen berechnet (s. Abschnitt 3.3.4). Allerdings wurde auf den Winkel φ verzichtet, da er nur wenig aussagekräftig erscheint (s. Seite 45, 53 und Abbildung 3.17). Die Abbildungen in diesem Abschnitt sind alle mit dem Cordeiro-Modell entstanden, soweit nicht anders vermerkt, da die Unterschiede zwischen den Modellen in diesen Bildern nicht signifikant waren.

Der Winkel ϑ

Die Verteilung dieses Winkels für Bindungen über O_W-H_W ändert sich nicht sichtbar mit der Formamidkonzentration, wie in Abbildung 3.41 leicht zu sehen ist.

Das gleiche Verhalten ergibt sich bei $O_W-H_{N_{trans}}$ (Abbildung 3.42). In dem Bild ist rechts unten die Winkelverteilung für O_W-H_W im reinen Wasser zum Vergleich abgebildet. Im Wasser wäre die Energiegrenze für eine H-Brücke -12 kJ/mol . Das ist in etwa die Energie, bei der in der Abbildung bei den ersten Bindungen $\vartheta 30^\circ$ überschreitet. Auch wenn dort ϑ ab -25 kJ/mol niedriger bleibt, ist die Verteilung doch recht ähnlich. Damit bleiben die Aussagen, die für diese Verteilung im reinen Formamid getroffen wurden, auch für die Mischung und auch für O_W-H_W gültig.

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

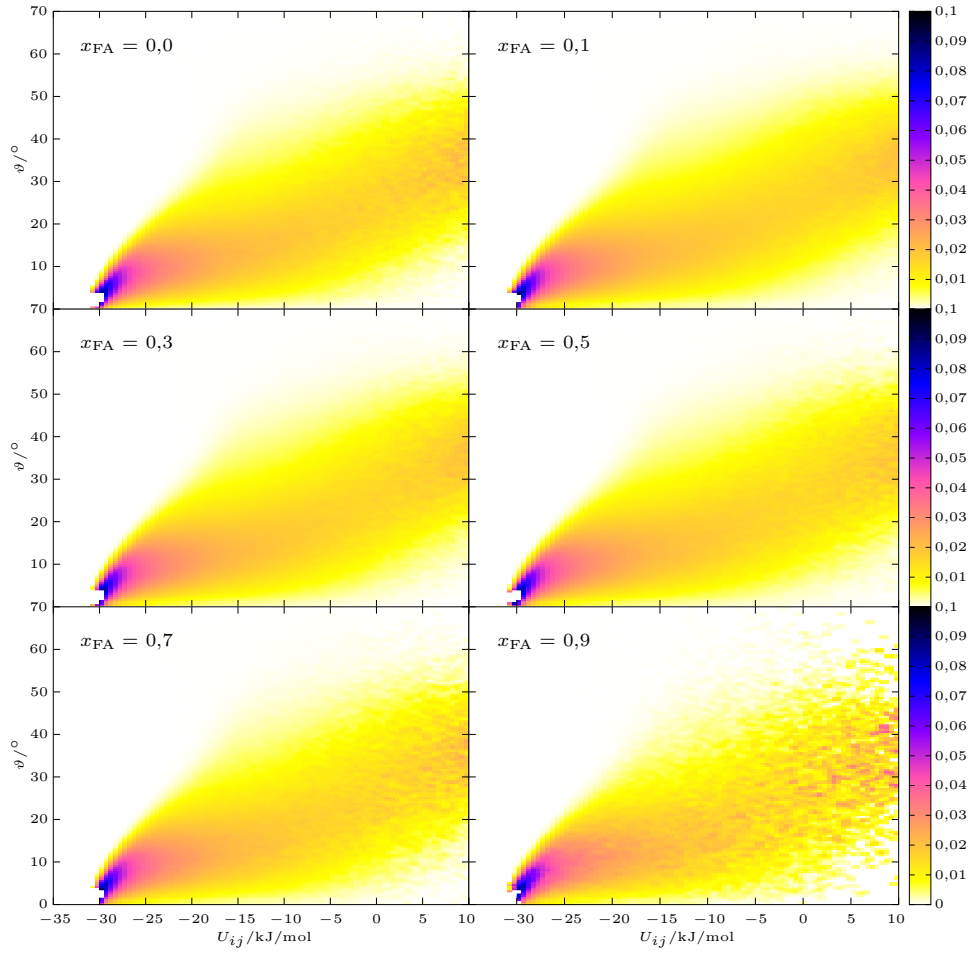


Abbildung 3.41: Verteilung des Winkels ϑ bei Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen (also O_W-H_W in den Mischungen, wobei $x_{FA} = 0,0$ reines Wasser bedeuten soll). Die Bilder sind praktisch identisch. (Cordeiro-Modell, $r_{OH} = 2,43 \text{ \AA}$)

3 Formamid-Wasser-Mischungen

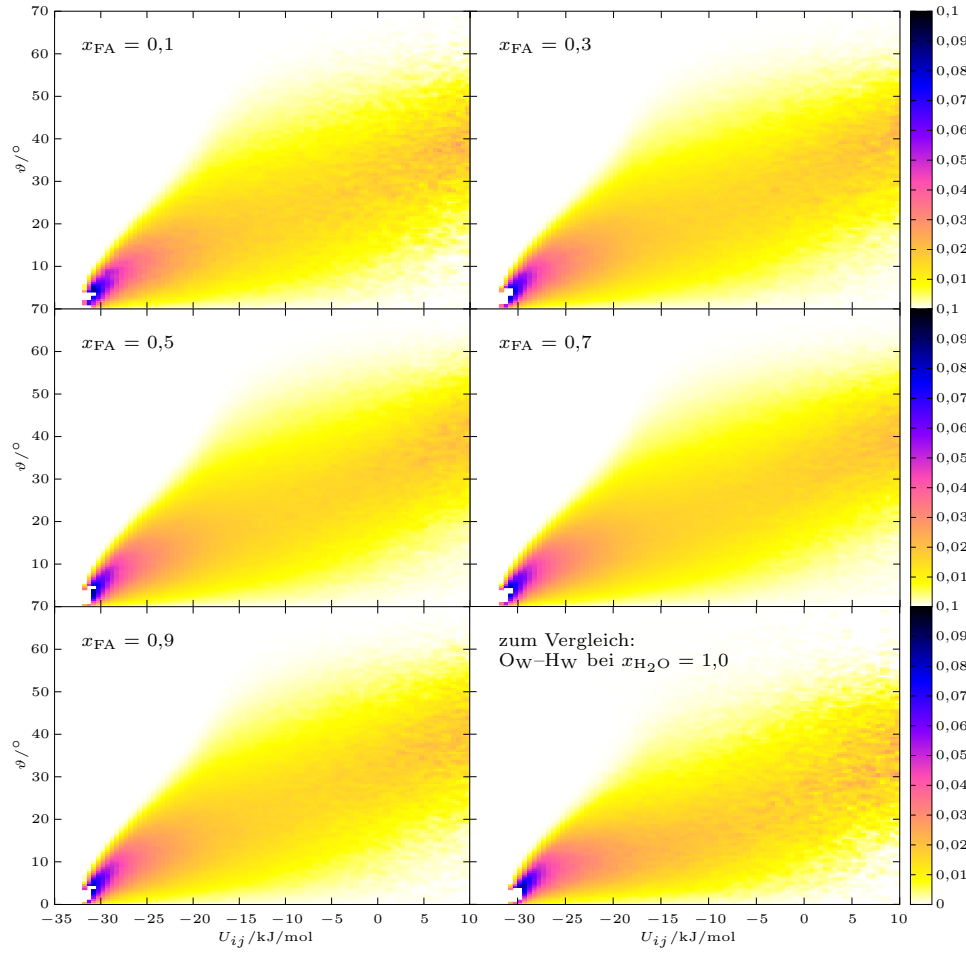


Abbildung 3.42: Verteilung des Winkels ϑ für die Wasserstoffbrücken $\text{O}_\text{W}-\text{H}_{\text{N}_{\text{trans}}}$ in den untersuchten Mischungen. Die Bilder sind sehr ähnlich. Zum Vergleich ist rechts unten die Verteilung für $\text{O}_\text{W}-\text{H}_\text{W}$ im reinen Wasser abgebildet (s. a. Abbildung 3.41 links oben). Die Verteilung ist recht ähnlich, wenn auch im letzteren Fall die Winkel zu höheren Energien weniger stark steigen. (Cordeiro-Modell, $r_{\text{OH}} = 2,52 \text{ \AA}$)

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

Bei den Verteilungen mit dem *cis*-Wasserstoff des Formamids ist am unteren Ende der Energieskala unterhalb -30 kJ/mol der Bereich der Ringdimere zu sehen (Abbildung 3.43). Das Maximum dort liegt um etwa 30° . Daher wird der Anteil der Paare in diesem Bereich durch die Anwendung des geometrischen Kriteriums deutlich verringert, was bereits in Abbildung 3.39 zu sehen war. η beträgt für diese Paarung um die 50 %. Also nur etwa die Hälfte der *cis*-Wasserstoffe, die sich im Abstand von $2,52\text{ \AA}$ vom Wassersauerstoff befinden, bilden mit ihm auch eine Wasserstoffbrücke nach dem geometrischen Kriterium im Ringdimerbereich. Die Konzentration hat auch hier keine sichtbaren Auswirkungen. Über -30 kJ/mol ist die Verteilung der von $\text{O}_\text{W}-\text{H}_\text{W}$ im reinen Wasser (rechts unten in der Abbildung) ähnlicher als bei der Kombination mit dem *trans*-Wasserstoff.

Die Werte für η (Abbildung 3.39) liegen bei $\text{O}_\text{FA}-\text{H}_\text{W}$ für das OPLS-Modell unter denen vom Cordeiro-Modell und sind etwa doppelt so groß wie bei $\text{O}_\text{W}-\text{H}_{\text{N}_{\text{cis}}}$. Die Verteilungen in Abbildung 3.44 zeigen, dass sich ϑ im Ringdimerbereich (unter -30 kJ/mol) um 10° verteilt. Daher erfüllen mehr Paare das Winkelkriterium als bei $\text{O}_\text{W}-\text{H}_{\text{N}_{\text{cis}}}$. Beim OPLS-Modell nimmt ϑ in diesem Bereich etwas höhere Werte an (rechts unten in der Abbildung), wodurch sich die auf Seite 76 erwähnten Unterschiede in den Modellen erklären lassen.

Viel weniger deutlich ist die Abgrenzung des Bereichs als bei $\text{O}_\text{W}-\text{H}_{\text{N}_{\text{cis}}}$ und außerdem steigen die Winkel mit zunehmender Paarenergie stärker an. Eine Veränderung mit der Konzentration ist aber auch hier nicht zu erkennen.

Das gleiche gilt für die beiden verbliebenen Donor-Akzeptor-Kombinationen zwischen den Formamidmolekülen $\text{O}_\text{FA}-\text{H}_{\text{N}_{\text{cis}}}$ und $\text{O}_\text{FA}-\text{H}_{\text{N}_{\text{trans}}}$. Die Verteilungen sind bereits in Abschnitt 3.3.4 (Abbildung 3.16) behandelt worden.

Allerdings ergab sich durch die Analyse der Paarenergieverteilungen (voriger Abschnitt, Abbildung 3.36 und 3.39) ein vergleichsweise großer Einfluss auf die Ringdimere zwischen den Formamidmolekülen. Abbildung 3.45 zeigt die Winkelverteilungen für ϑ und alle Konzentrationen. Wieder ist kein Unterschied zu erkennen. Das bedeutet, dass sich zwar durch die Zugabe von Wasser immer weniger Ringdimere zwischen den Formamidmolekülen bilden (wie in der Paarenergieverteilung und durch den Quotient ζ gezeigt), aber nicht, dass sich die Struktur derselben ändert. Das Wasser hat also keinen Einfluss auf die Ringdimerstruktur, sondern nur auf die Menge. Schließlich verringert die Zunahme der Wasserkonzentration den lokalen Molenbruch des Formamids um Formamidmoleküle. Für jedes Energieintervall ist die Verteilung des Winkels normiert, d. h. wie viele Moleküle sich in dem Bereich tatsächlich befinden, wird durch die Winkelverteilung nicht abgebildet, sondern nur durch die Paarenergieverteilungen.

Da alle bisherigen Winkelverteilungen keine Konzentrationsabhängigkeit zeigten, wird darauf verzichtet, auch für die letzte Paarung $\text{O}_\text{FA}-\text{H}_{\text{N}_{\text{trans}}}$ alle Konzentrationen zu zeigen, da auch dort die Struktur durch die Zugabe von Wasser nicht verändert wird. Abbildung 3.46 zeigt exemplarisch die Bilder für die Mischungen mit $x_\text{FA} = 0,3$ und $0,7$.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

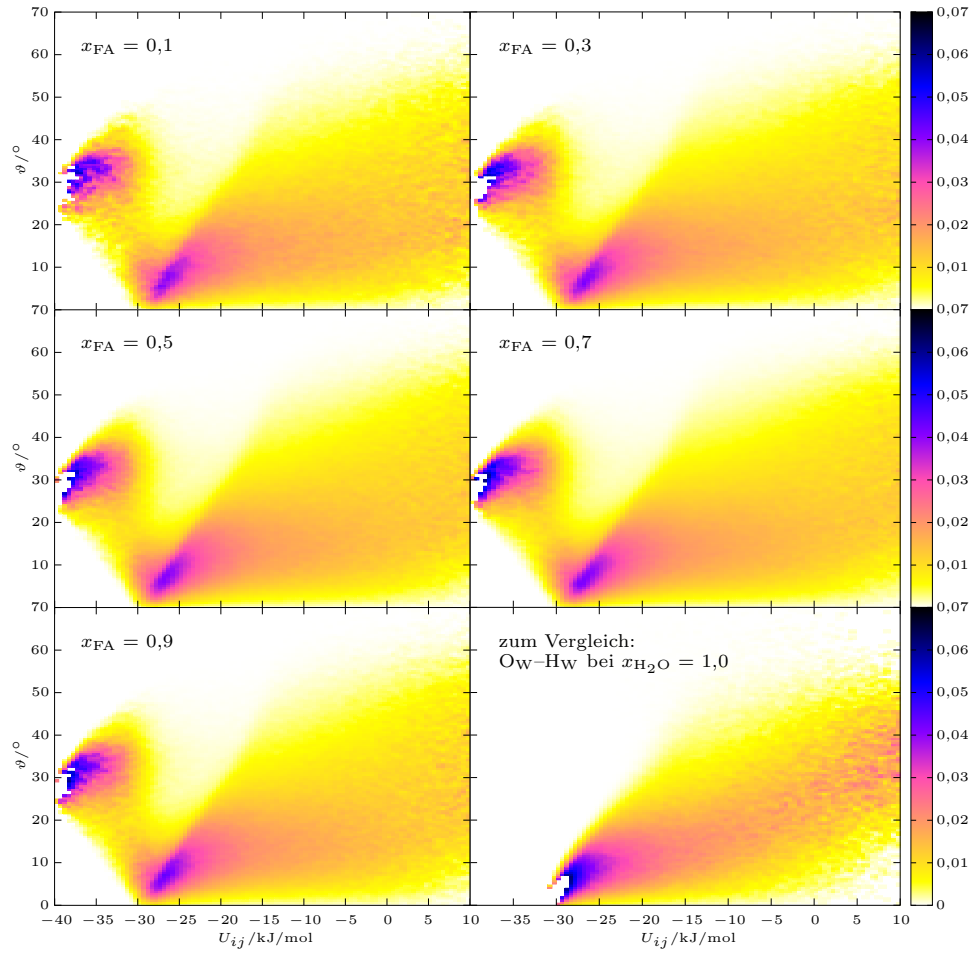


Abbildung 3.43: Verteilung des Winkels ϑ für die Wasserstoffbrücke $\text{O}_\text{W}-\text{H}_{\text{N}_{\text{cis}}}$ in den untersuchten Mischungen. Der Ringdimerbereich unter -30 kJ/mol ist gut zu erkennen. (Cordeiro-Modell, $r_{\text{OH}} = 2,52 \text{ \AA}$)

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

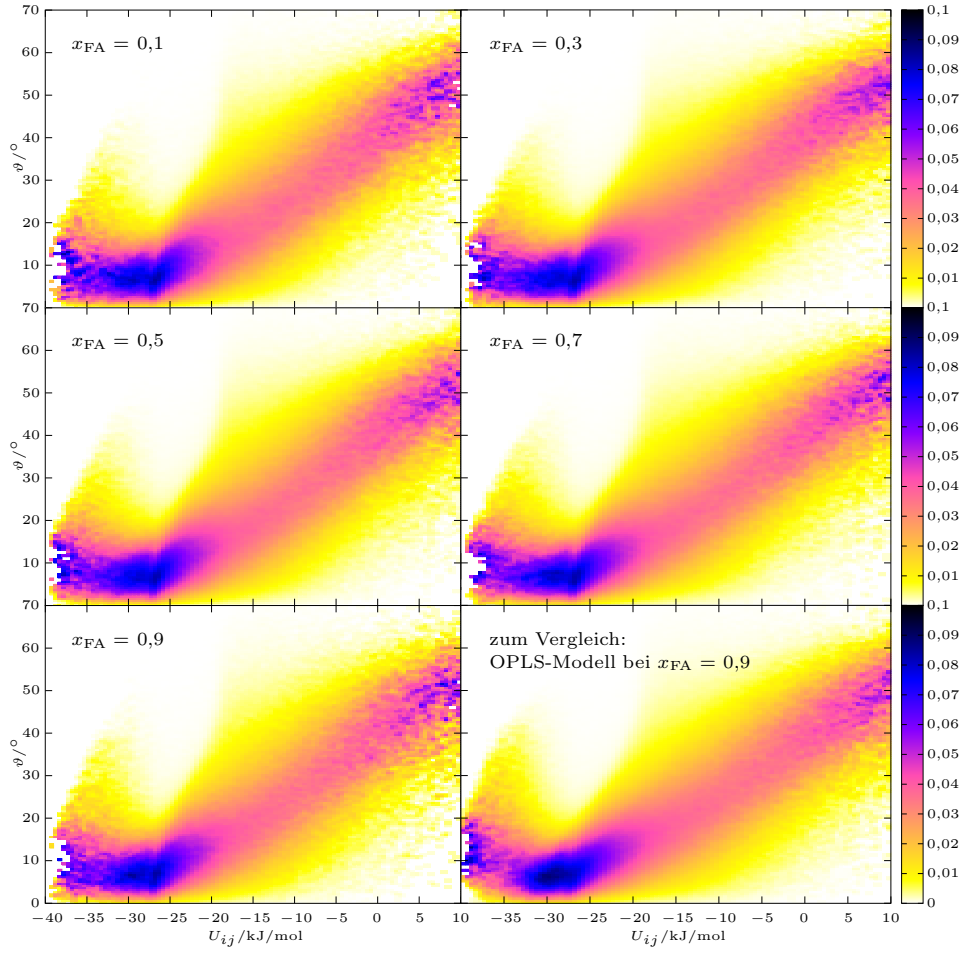


Abbildung 3.44: Verteilung des Winkels ϑ für die Wasserstoffbrücke $\text{O}_{\text{FA}}\text{--H}_{\text{W}}$ in den untersuchten Mischungen. Gut zu erkennen ist der Ringdimerbereich unter -30 kJ/mol . (Cordeiro-Modell, $r_{\text{OH}} = 2,52 \text{ \AA}$)

3 Formamid-Wasser-Mischungen

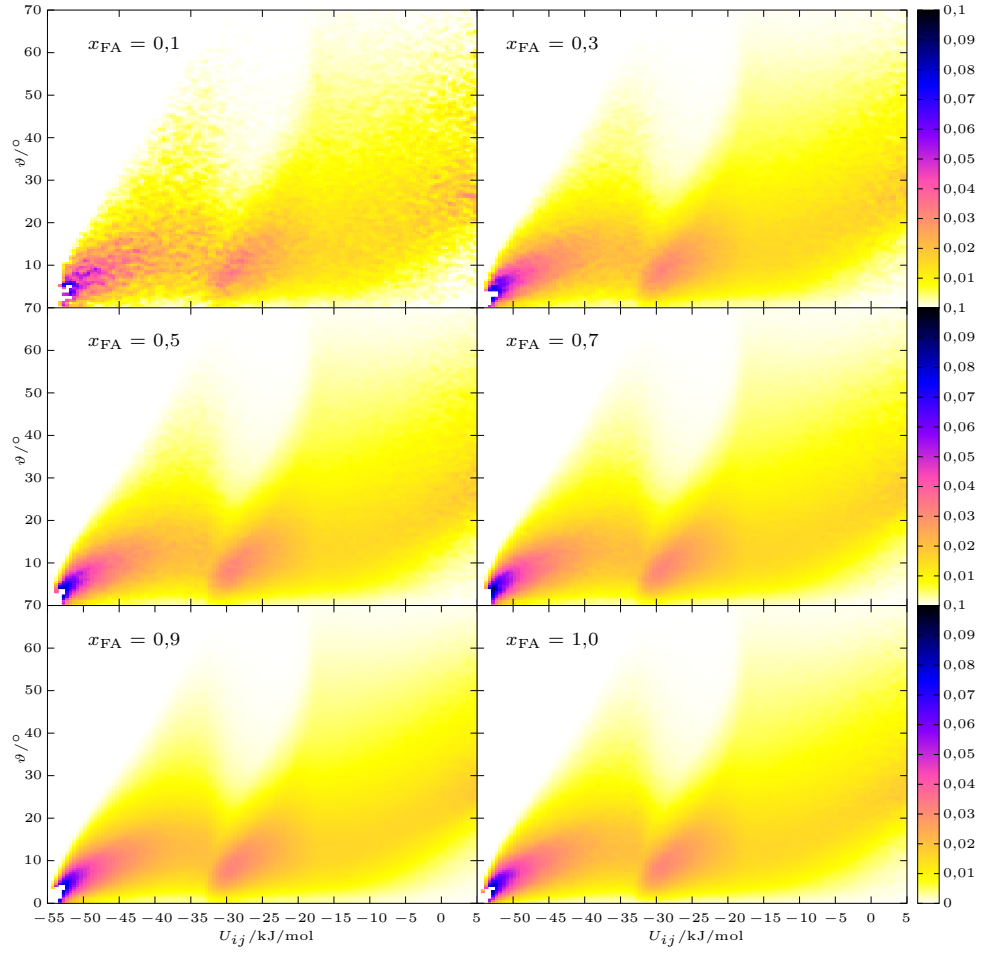


Abbildung 3.45: Verteilung des Winkels ϑ für die Wasserstoffbrücke $\text{O}_{\text{FA}}-\text{H}_{\text{N}_{\text{cis}}}$ in den untersuchten Mischungen. Gut zu erkennen ist der Ringdimerbereich unter -32 kJ/mol. (Cordeiro-Modell, $r_{\text{OH}} = 2,52$ Å)

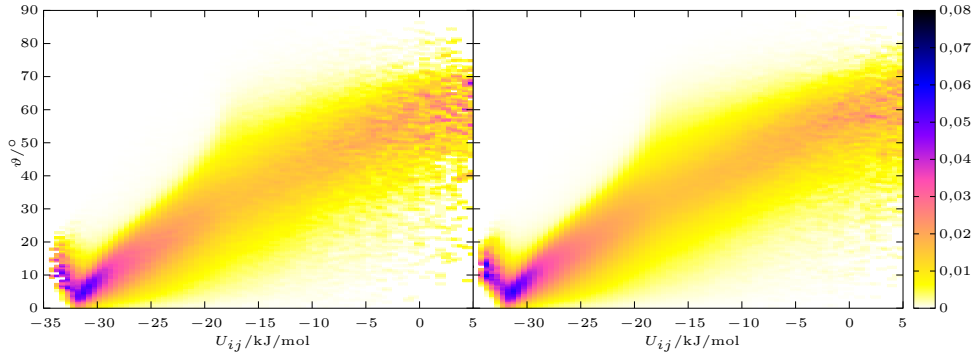


Abbildung 3.46: Verteilung für den Winkel ϑ für $\text{O}_{\text{FA}}\text{-H}_{\text{Ntrans}}$ für die beiden Konzentrationen $x_{\text{FA}} = 0,3$ (*links*) und $0,7$ (*rechts*). Die Unterschiede zu den anderen Konzentrationen und dem reinen Formamid (Abb. 3.16) sind sehr gering. (Cordeiro-Modell, $r_{\text{OH}} = 2,72 \text{ \AA}$)

Der Winkel ψ

Da hier genausowenig wie bei ϑ eine Konzentrationsabhängigkeit in den Verteilungen erkennbar ist, werden nur noch bestimmte Konzentrationen gezeigt.

Interessant sind hauptsächlich die Verteilungen für die Akzeptor-Donor-Paare, die Ringdimere aus einem Wasser- und einem Formamidmolekül bilden können: also $\text{O}_{\text{FA}}\text{-H}_{\text{W}}$ (Abbildung 3.47) und $\text{O}_{\text{W}}\text{-H}_{\text{Ncis}}$ (Abbildung 3.48). Die Abbildungen zeigen die Bilder für beide Formamidmodelle bei $x_{\text{FA}} = 0,5$. Im Ringdimerbereich weisen beide Verteilungen eine hohe Häufigkeit bei größeren und kleineren Winkeln auf. Das bedeutet, dass die Molekülebenen nur wenig zueinander verdreht, also fast parallel sind. ϑ lag für $\text{O}_{\text{FA}}\text{-H}_{\text{W}}$ bei sehr niedrigen Werten. ψ dagegen fällt im gesamten Ringdimerbereich vergleichsweise stark ab bzw. nimmt stark zu höheren Energien zu: von 160° auf 120° bzw. 10° auf 60° (jeweils das Maximum der Verteilung).

Die Flächennormale wird durch das Kreuzprodukt der beiden OH-Vektoren gebildet. In der Simulation sind die beiden H-Sites unterscheidbar, wodurch sich eine klar definierte Flächennormale ergibt. Weil aber die Wasserstoffsites dasselbe Wechselwirkungspotential besitzen, werden sie sich in der Simulation gleichartig verhalten und in der Anordnung zu anderen Molekülen nicht unterscheidbar sein. Die Konfiguration des Ringdimers bleibt also gleich, egal ob das erste oder das zweite H-Site die Wasserstoffbrücke ausbildet. Die Flächennormalen dagegen weisen dann in entgegengesetzte Richtungen. Daher sind also z. B. die Konfigurationen mit $\psi = 20^\circ$ und 160° identisch.

Bei $\text{O}_{\text{W}}\text{-H}_{\text{Ncis}}$ ist die Verteilung bis etwa -35 kJ/mol ähnlich. Darüberhinaus zeigt sie aber deutlich weniger Struktur bis sie über -20 kJ/mol Werte um die 90° häufiger annimmt als bei $\text{O}_{\text{FA}}\text{-H}_{\text{W}}$. Die Häufigkeiten sind bei diesen beiden Verteilungen aber sehr gering. Die Bandbreite der Werte für ψ ist deutlich größer als bei ϑ .

3 Formamid-Wasser-Mischungen

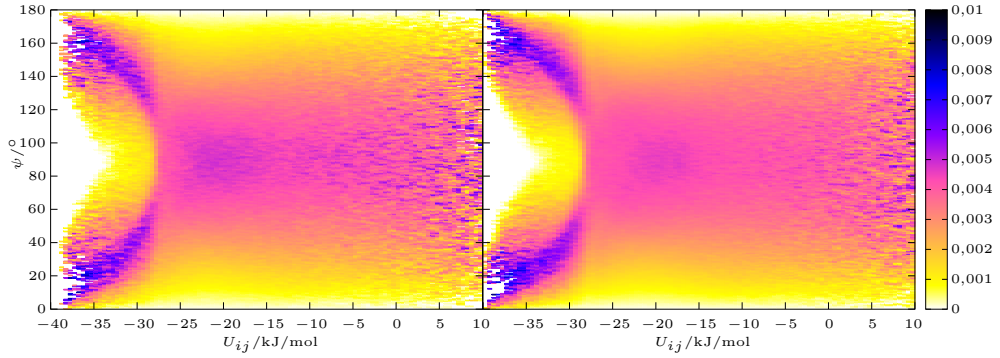


Abbildung 3.47: Verteilung des Winkels ψ für $\text{O}_{\text{FA}}\text{-H}_{\text{W}}$ für das Cordeiro-Modell (*links*) und das OPLS-Modell (*rechts*). ($x_{\text{FA}} = 0,5$, $r_{\text{OH}} = 2,52 \text{ \AA}$)

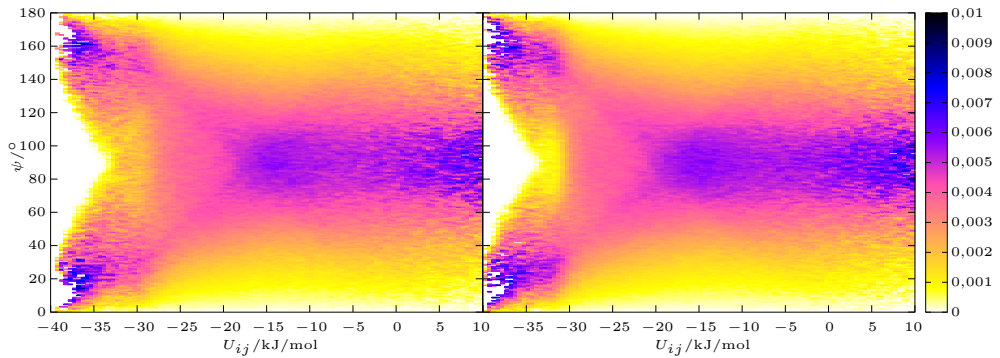


Abbildung 3.48: Verteilung des Winkels ψ für $\text{O}_{\text{W}}\text{-H}_{\text{N}_{\text{cis}}}$ für das Cordeiro-Modell (*links*) und das OPLS-Modell (*rechts*). ($x_{\text{FA}} = 0,5$, $r_{\text{OH}} = 2,52 \text{ \AA}$)

Abbildung 3.49 zeigt maßstabsgetreu eine in der Simulation aufgetretene Anordnung eines Wasser- und Formamidmoleküls bei $-37,5 \text{ kJ/mol}$. Die Vektoren \mathbf{n}_{FA} und \mathbf{n}_{W} bezeichnen die Flächennormalen der beiden Moleküle. Zwischen diesen beiden Vektoren liegt der Winkel ψ . Da die Wasserstoffatome des Wassers nicht unterscheidbar sind, könnte \mathbf{n}_{W} auch in Gegenrichtung liegen, ohne dass sich an der Anordnung etwas ändert. Daher liegen, wie schon angedeutet, die Werte für ψ bei größeren *und* kleineren Winkeln.

Die Werte für die Bindungswinkel und -abstände der Wasserstoffbrückenbindungen sowie für ψ sind in der Tabelle in Abbildung 3.49 aufgeführt. Die Winkelverteilungen ließen eigentlich erwarten, dass ϑ_1 deutlich kleiner als ϑ_2 wäre. In diesem Fall sind beide etwa gleich groß. Es handelt sich also um eine eher seltene Konfiguration.

Außerdem sind die Dipolvektoren eingezeichnet ($\boldsymbol{\mu}_{\text{W}}$ und $\boldsymbol{\mu}_{\text{FA}}$). Diese schließen hier einen Winkel γ (siehe nächster Abschnitt) von $158,4^\circ$ ein.

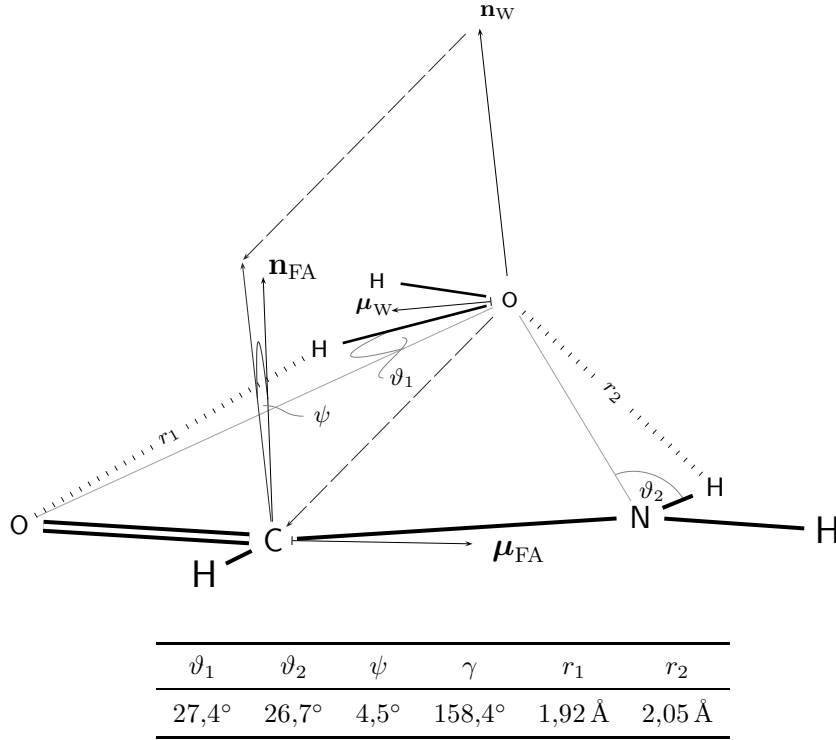


Abbildung 3.49: Maßstabsgetreue schematische Darstellung einer Ringdimeranordnung zwischen einem Wasser- und einem Formamidmolekül bei $-37,5 \text{ kJ/mol}$ (Cordeiro-Modell).

Für die restlichen Akzeptor-Donor-Kombinationen sind die Verteilungen wieder kaum von der Konzentration abhängig. Daher werden hier nur die Bilder der Mischung mit der Konzentration $x_{\text{FA}} = 0,5$ gezeigt. Die Verteilungen der Formamidpaare ($\text{O}_{\text{FA}}-\text{H}_{\text{N}_{\text{c,t}}}$) sind von denen im reinen Formamid kaum zu unterscheiden (Abbildung 3.50 im Vergleich zu 3.18).

Zu beachten ist hier, dass beim Formamid im Unterschied zum Wasser (wie oben beschrieben) die Ebenenausrichtung im Ringdimer eindeutig ist. Daher treten im Ringdimerbereich nur kleine Winkel auf und nicht wie bei $\text{O}_{\text{W}}-\text{H}_{\text{N}_{\text{cis}}}$ auch die großen. Berücksichtigt man diese Tatsache sind die beiden Verteilungen sehr ähnlich.

Die relativen Häufigkeiten sind sehr gering, etwa ein Zehntel im Vergleich zu ϑ . Wenn ein Formamid- und ein Wassermolekül über den *trans*-Wasserstoff und den Wassersauerstoff verbunden sind (Abbildung 3.51, rechts), ergibt sich für ψ über -20 kJ/mol eine etwas erhöhte Häufigkeit für Werte um 90° , vergleicht man die

3 Formamid-Wasser-Mischungen

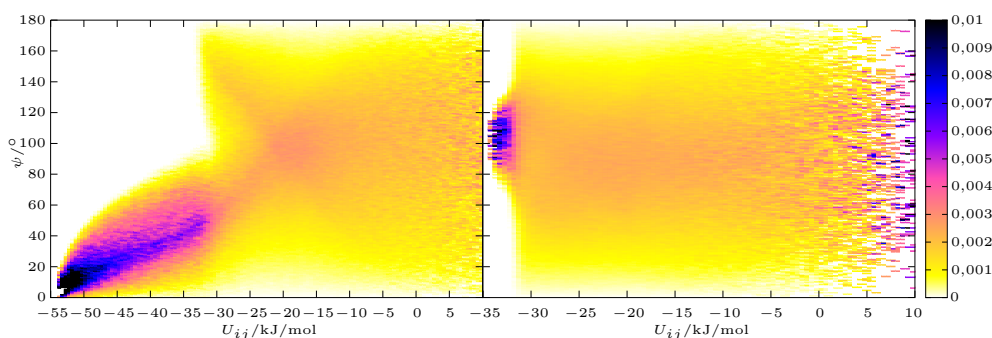


Abbildung 3.50: Verteilung für den Winkel ψ für Formamidpaare, die über $\text{O}_{\text{FA}}\text{--H}_{\text{N}_{\text{cis}}}$ (*links*) und $\text{O}_{\text{FA}}\text{--H}_{\text{N}_{\text{trans}}}$ (*rechts*) verbunden sind. (Cordeiro-Modell, $x_{\text{FA}} = 0,5$, $r_{\text{OH}} = 2,72 \text{ \AA}$)

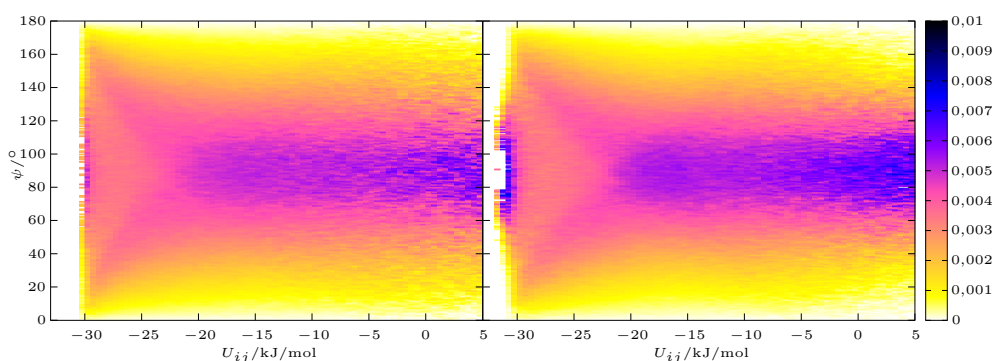


Abbildung 3.51: Verteilung für den Winkel ψ für Molekülpaare, die über $\text{O}_{\text{W}}\text{--H}_{\text{W}}$ (*links*) und $\text{O}_{\text{W}}\text{--H}_{\text{N}_{\text{trans}}}$ (*rechts*) verbunden sind. (Cordeiro-Modell, $x_{\text{FA}} = 0,5$, $r_{\text{OH}} = 2,72 \text{ \AA}$)

Verteilung mit der von $\text{O}_{\text{FA}}\text{--H}_{\text{N}_{\text{trans}}}$ (Abbildung 3.50, rechts). Sie ist aber recht ähnlich im Vergleich zum $\text{O}_{\text{W}}\text{--H}_{\text{W}}$ -Bild, bei dem nur die Häufung um 90° unter -30 kJ/mol fehlt.

Der Winkel γ

Wie sich bisher gezeigt hat, ist die Struktur der betrachteten Molekülpaare unabhängig von der Konzentration. Aus diesem Grund wird der Winkel γ für eben jene Molekülpaare nur noch für eine Konzentration $x_{\text{FA}} = 0,5$ gezeigt (Abbildung 3.52).

Die Bilder für die Formamidpaare sind wieder nicht von denen im reinen Formamid 3.19 zu unterscheiden. Das gilt auch für die Wasserpaaire im reinen Wasser.

Ähnlich den Formamidringdimeren ergeben sich auch bei den gemischten Ringdimeren große Werte für γ (vgl. Abbildung 3.49, $\gamma = 158,4^\circ$). Während bei Paaren, die über den *cis*-Amidwasserstoff und den Wassersauerstoff gebunden sind (unten

links), (energetisch) oberhalb des Ringdimerbereichs der Winkel zunächst wieder recht hohe Werte annimmt, sinkt der Winkel bei $O_{FA}-H_W$ (oben rechts) recht schnell und kontinuierlich mit zunehmender Paarenergie. Bei den höchsten Energien ab etwa -7 kJ/mol liegt das Maximum in beiden Fällen um die 40° . In diesem Bereich gibt es allerdings nur noch wenige Paare (vgl. Abbildung 3.37).

Interessant ist die Tatsache, dass sich nur bei Wasserstoffbrücken über den *cis*-Amidwasserstoff die Dipolvektoren der beteiligten Moleküle auch außerhalb des Ringdimerbereichs nahezu anti-parallel anordnen können. Vergleicht man die Höhe des Maximums in diesem Bereich der Paarenergieverteilung (Abbildungen 3.36 und 3.37) mit den Winkelverteilungen, dürfte die Anzahl dieser Konfigurationen allerdings nicht allzu groß ausfallen. Das Maximum liegt bei über -20 kJ/mol und die häufigsten Werte für γ betragen dort schon weniger als 100° . Dennoch ist der Unterschied deutlich im Vergleich zu den anderen Wasserstoffbrücken.

Waren die Bilder für $O_W-H_{N_{trans}}$ und $O_{FA}-H_{N_{trans}}$ für ϑ und ψ recht ähnlich, so ergibt sich für γ ein gänzlich anderes Bild. Der Winkel fängt für $O_W-H_{N_{trans}}$ bei Werten um unter 20° an und steigt dann moderat an. Im Vergleich zu $O_{FA}-H_{N_{trans}}$ bleiben die Werte kleiner und weisen eine geringere Bandbreite auf, zumindest im Bereich um das Maximum in der Paarenergieverteilung (Abbildungen 3.36 und 3.38). Die Dipole richten sich hier also in gewissem Maße aufeinander aus und sind bei niedriger Energie fast parallel. Bei höheren Energien (ab etwa -15 kJ/mol) verteilen sich die Werte um einen größeren Winkel als bei $O_{FA}-H_{N_{trans}}$, bei dem der Wert sogar wieder sinkt.

Im idealisierten Fall bilden die Wassermoleküle eine Struktur wie Diamant aus. Damit würden die Winkel zwischen den Ebenen oder den Dipolen 0° , 90° oder 180° betragen. In Abbildung 3.51, also für ψ , verteilen sich die Werte um 90° , wenn auch sehr flach. Bei γ betragen die Werte bei niedrigen Energien zunächst um die 80° . Ab etwa -20 kJ/mol verteilen sich die Werte um etwa 50° , ähnlich wie bei $O_{FA}-H_W$.

Die stärkste Ausrichtung der Dipole tritt aber in den Ringdimeren auf. Auch bei $O_W-H_{N_{trans}}$ ist die Ausrichtung bei den niedrigeren Energien im Vergleich recht deutlich. Die Verteilungen für die *cis*-Amidwasserstoffbrücken sind erstaunlich ähnlich, wie schon für ψ , sieht man von der Größe des Ringdimerbereich einmal ab.

Abbildung 3.53 zeigt, wieder nur für $x_{FA} = 0,5$ und das Cordeiro-Modell, die Verteilungen des Massenschwerpunktsabstandes r_{cc} in Abhängigkeit der Paarwechselwirkungsenergie, wenn der OH-Abstand die besagten Obergrenzen nicht überschreitet. Die Form für den *trans*-Wasserstoff und den des Wassers bezüglich desselben Sauerstoffs sind recht ähnlich (links oben und Mitte bzw. rechts oben und Mitte). Die Abstände sind nicht die gleichen, da der Abstand des Wasserstoffs zum Massenschwerpunkt bei Formamid und Wasser unterschiedlich sind. In Verbindung mit dem Formamidsauerstoff erscheint der Bereich unter etwa -30 kJ/mol beim *trans*-Wasserstoff im Vergleich verkleinert, so als ob er in diesem Energiebereich wie über $O_{FA}-H_W$ Ringdimere ausbilden würde. Die Geometrie dieses Dimers wurde bereits im Abschnitt über das reine Formamid beschrieben und kann nicht mit einem Ringdimer identifiziert werden.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

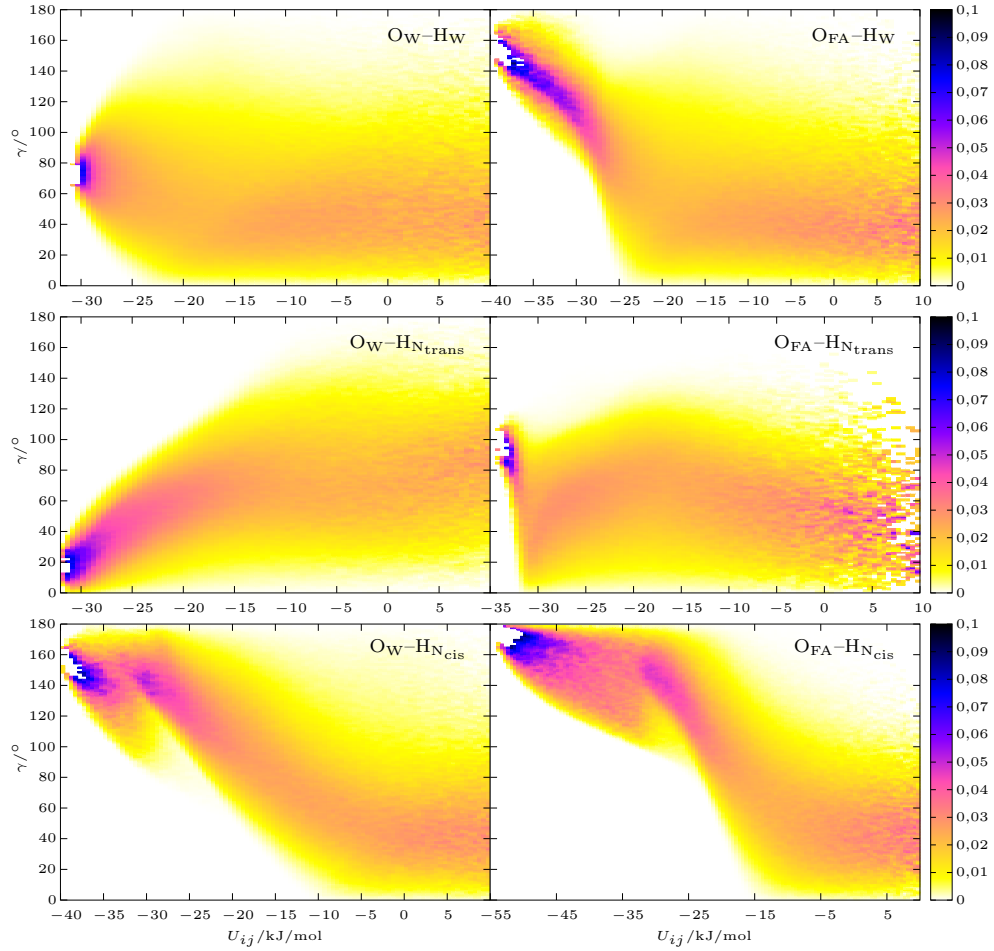


Abbildung 3.52: Verteilung des Winkels γ zwischen den Dipolvektoren zweier Moleküle, die über die angegebenen Sites verbunden sind, d. h. der Abstand zwischen den Sites darf die bereits genannten Werte nicht überschreiten. ($x_{FA} = 0,5$, Cordeiro-Modell)

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

Die zweite H-Brücke der Ringdimers zwischen Wasser und Formamid wird über $O_W-H_{N_{cis}}$ gebildet. In der entsprechenden Verteilung ist r_{cc} in dem Ringdimerbereich bis knapp unter -30 kJ/mol fast konstant. Da aber in einem Dimer, das über $O_W-H_{N_{cis}}$ und $O_{FA}-H_W$ gebunden ist, der Abstand der Massenschwerpunkte festgelegt ist, bedeutet der kontinuierliche Anstieg bei $O_{FA}-H_W$, dass in dem Energiebereich nicht nur das Ringdimer existent ist.

Bisher wurden nur die Winkel zwischen Molekülpaaren berechnet, in denen der Donor-Akzeptor-Abstand die genannten Werte nicht überschreitet.

Die nun folgenden Abbildungen zeigen den Winkel γ in Abhängigkeit des Abstandes der Schwerpunkte zweier Moleküle. Diesmal wurde das OPLS-Modell zur Darstellung gewählt, weil es aufgrund der höheren Systemgröße weniger verrauschte Bilder liefert.

Abbildung 3.54 zeigt die Verteilungen für γ zwischen zwei Formamidmolekülen bei allen Konzentrationen bis auf für reines Formamid, deren Verteilung bereits in Abbildung 3.23 dargestellt wurde. Zum Vergleich ist noch das Bild des Cordeiro-Modells zu sehen, das kaum Unterschiede zum OPLS-Bild der gleichen Konzentration aufweist. Da diesmal mehr als nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt werden, ist es notwendig die Konzentrationsabhängigkeit erneut zu untersuchen. Nach Elola und Ladanyi[26] wird durch die Mischung nur die Struktur jenseits der nächsten Nachbarn verändert. Entsprechend ist diesmal auch eine Abhängigkeit von der Konzentration zu erwarten. Signifikante Unterschiede treten erst bei etwas größeren Abständen ab etwa 4 \AA auf.

Abbildung 3.21 zeigte das Schema des Gliedes der linearen Kette. Der Schwerpunktsabstand betrug $4,8 \text{ \AA}$ und es gab eine Wasserstoffbrücke zwischen *trans*-Amidwasserstoff und Carbonylsauerstoff. Diese Anordnung ist aber eine Grenzstruktur, die bei diesem Schwerpunktsabstand gerade noch eine Wasserstoffbrücke aufweist. Es ist davon auszugehen, dass Konfigurationen mit ähnlichem oder auch kleinerem Schwerpunktsabstand nicht immer eine Wasserstoffbrücke bilden. Also treten bei 4 \AA sowohl Paare auf, die über (mindestens) eine H-Brücke gebunden sind, als auch nicht gebundene Paare. Mit zunehmenden Abstand wird der Anteil letzterer zunehmen und sorgt somit für zunehmende Unterschiede in der Fernordnung bei den verschiedenen Konzentrationen.

Abbildung 3.55 zeigt den durchschnittlichen Wert von γ ($\langle\gamma\rangle$) für Formamidpaare in Abhängigkeit des Abstandes bei allen Konzentrationen und für beide Modelle. Die Information über die Breite der Verteilung geht dadurch aber verloren. Zum Vergleich der Konzentrationen eignen sich die Kurven dennoch, da die Breite kaum von der Konzentration, sondern nur vom Abstand abhängt und da auch nur bis etwa 5 \AA .

Bei beiden Modellen ergibt sich ein Minimum bei $4,73 \text{ \AA}$. Das passt zu dem oben genannten Wert für die lineare Kette, bei dem die Dipolvektoren einen sehr kleinen Winkel einschließen, wodurch sich der durchschnittliche Wert für γ erniedrigt. Die Zugabe von Wasser bewirkt hier eine Änderung von fast 10° zu höheren Werten, beim Cordeiro-Modell etwas weniger. Die Struktur bei größeren Abständen verliert sich mit zunehmendem Wasseranteil. Das bedeutet eine geringere Ausrichtung der Dipole.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

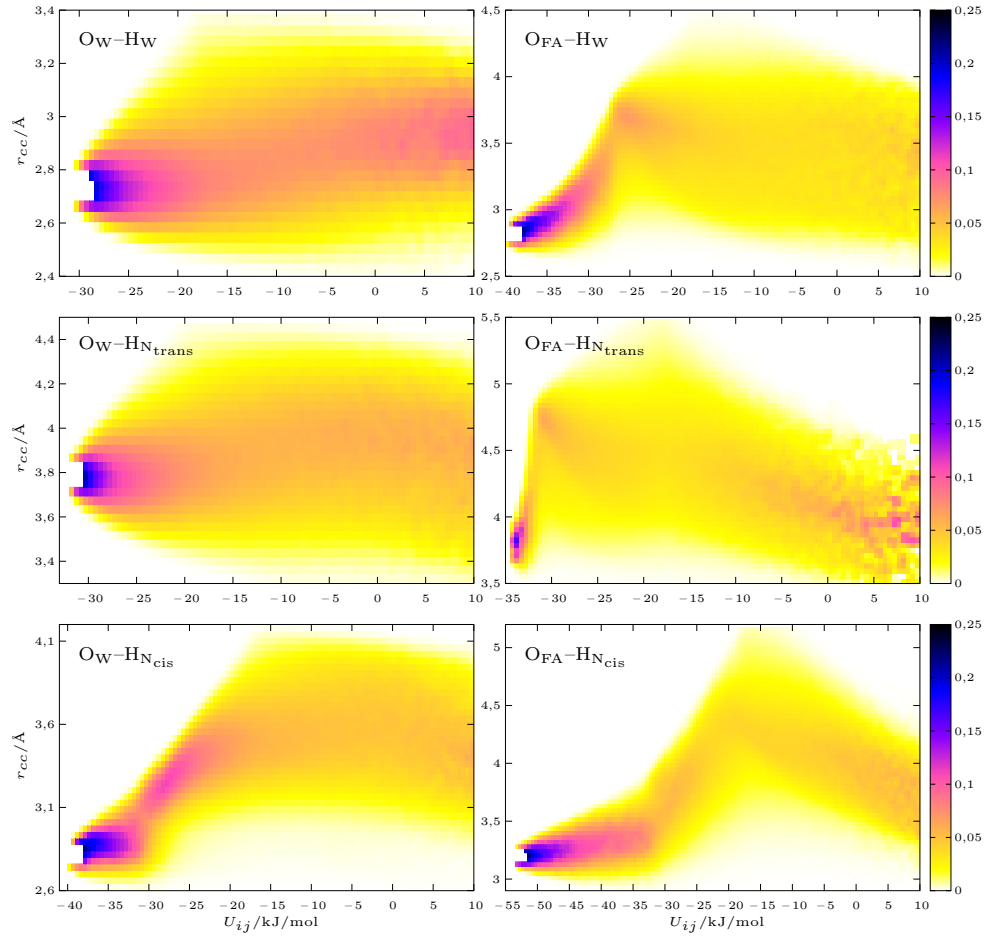


Abbildung 3.53: Verteilung des Massenschwerpunktsabstands in Abhängigkeit der Paarwechselwirkungsenergie. Die Verteilung des *trans*-Wasserstoffs und des des Wassers ergeben mit demselben Sauerstoff ein ähnliches Bild. ($x_{FA} = 0,5$, Cordeiro-Modell)

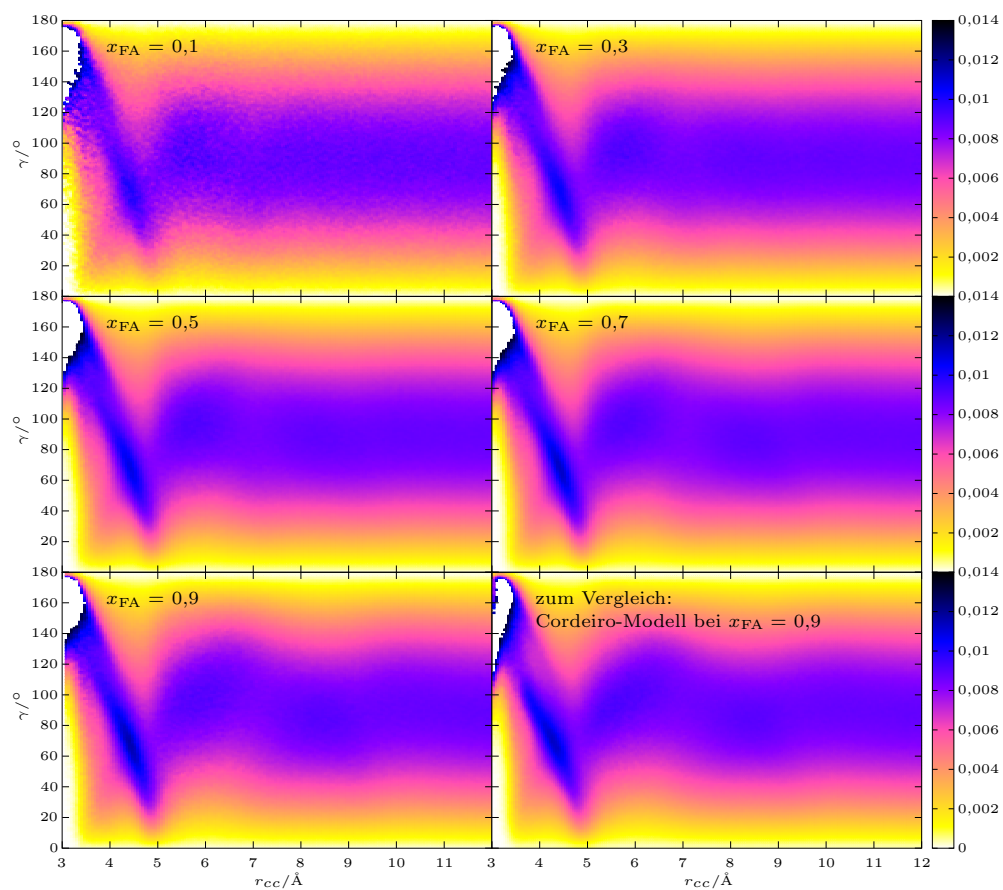


Abbildung 3.54: Verteilung des Winkels γ zwischen den Dipolvektoren zweier Formamidmoleküle bei den angegebenen Konzentrationen. Diesmal sind die Verteilungen unterschiedlich. (OPLS-Modell)

3 Formamid-Wasser-Mischungen

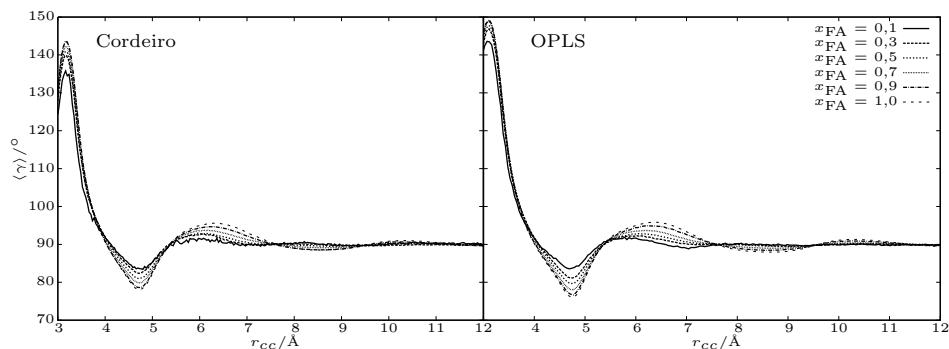


Abbildung 3.55: Der durchschnittliche Wert des Winkels γ zwischen den Dipolvektoren zweier Formamidmoleküle in Abhängigkeit vom Abstand der Schwerpunkte und für alle Konzentrationen.

Die hohen Werte bei kleinen Abständen resultieren aus der Ringdimerstruktur. Nach dem ersten Maximum bis etwa 4 Å unterscheiden sich die Kurven der verschiedenen Konzentrationen kaum. Die Zugabe von Wasser hat hier also wenig Auswirkungen auf die (einfach gebundenen) Dimere, deren Schwerpunktsabstand in diesem Bereich liegen.

Die Modelle liefern sehr ähnliche Kurven. Beim OPLS-Modell sind die Winkel bei 3 Å etwas größer, die Werte beim ersten Maximum verändern sich durch die Zugabe von Wasser stärker und über 10 Å ist noch ein kleines Maximum zu erkennen, das beim Cordeiro-Modell deutlich schwächer ausgeprägt ist.

Betrachtet man den Winkel γ zwischen einem Formamid- und einem Wassermolekül, tritt wieder eine Konzentrationsabhängigkeit auf (Abbildung 3.56). Interessant ist hier der Bereich bis 3 Å, da sich zwei Maxima ausbilden, die sich aufgrund der Ringdimere (großer Winkel) und der $O_W-H_{N_{trans}}$ -Paare (kleiner Winkel) bilden dürften.

Wie bei den Formamidpaaren bildet sich auch hier ein Minimum bei den Durchschnittswerten, allerdings schon bei 3,73 Å (Abbildung 3.57, beide Modelle und alle Konzentrationen). Die ersten Werte sind, insbesondere beim Cordeiro-Modell, stark verrauscht und somit mit Vorsicht zu betrachten. Die Veränderungen durch die Wasserzugabe ähneln denen bei den Formamidpaaren, da sich zwischen dem ersten Maximum und Minimum die Kurven auch kaum unterscheiden und beim ersten Minimum beim OPLS-Modell die Werte stärker beeinflusst werden.

Auffällig ist die niedrigste Wasserkonzentration. Die Extrema bei Abständen größer als 4 Å sind stärker ausgeprägt als es sich von der Entwicklung bei niedrigeren Konzentrationen hätte erwarten lassen.

Zwischen zwei Wassermolekülen bildet sich bei kleinen Abständen ein Maximum um 60° (Abbildung 3.58). Bei größeren Abständen liegt es, wie bei den beiden anderen Kombinationen, um 90°. Diesmal sind nicht mehr alle Konzentrationen

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

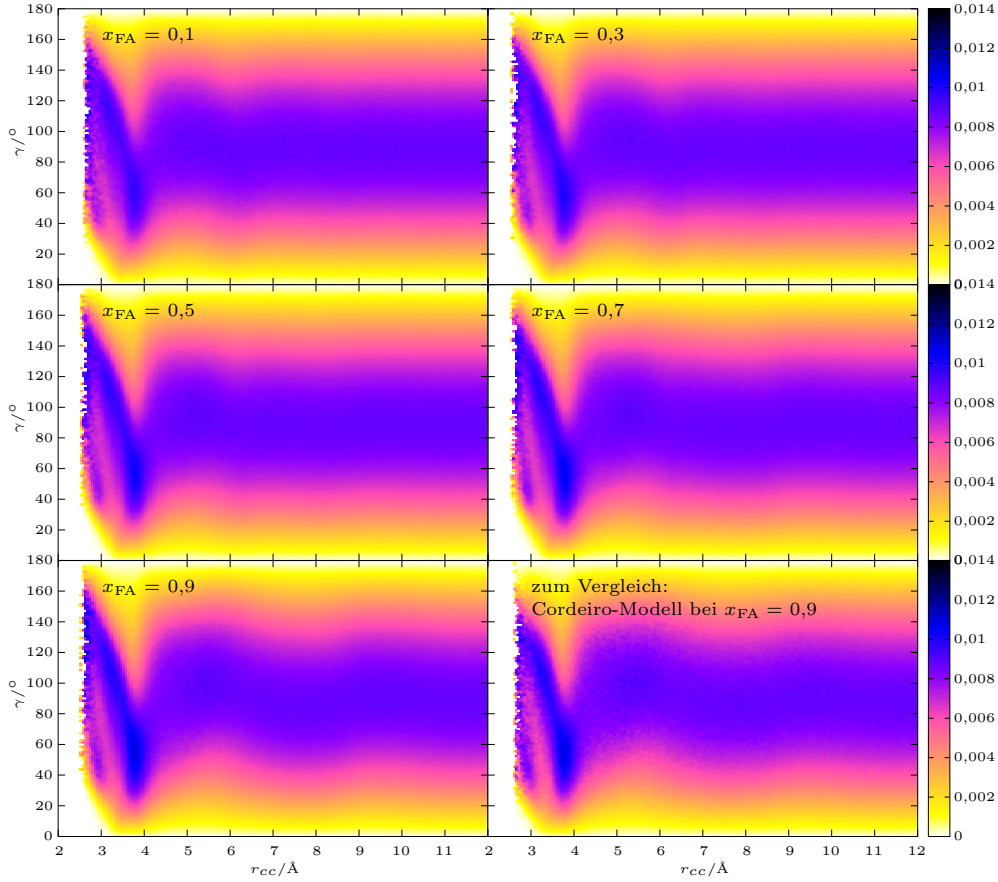


Abbildung 3.56: Verteilung des Winkels γ zwischen den Dipolvektoren eines Wasser- und eines Formamidmoleküls bei den angegebenen Konzentrationen. Auch hier sind die Verteilungen unterschiedlich. (OPLS-Modell)

gezeigt, sondern nur reines Wasser und die Mischung bei $x_{\text{FA}} = 0,9$, da es keine Auffälligkeiten gibt und der Konzentrationsvergleich über die Durchschnittswinkel besser gelingt (Abbildung 3.59, beide Modelle).

Die Zugabe von Formamid verändert die Kurve erst ab $x_{\text{FA}} = 0,5$. Bei der höchsten Formamidkonzentration weicht die Kurve ab dem ersten Maximum deutlich von den anderen ab, allerdings ist sie auch stark verrauscht. Ab etwa 6 \AA ist der Verlauf wieder ähnlich zu den anderen Kurven, auch wenn die Extrema stärker ausgeprägt sind.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

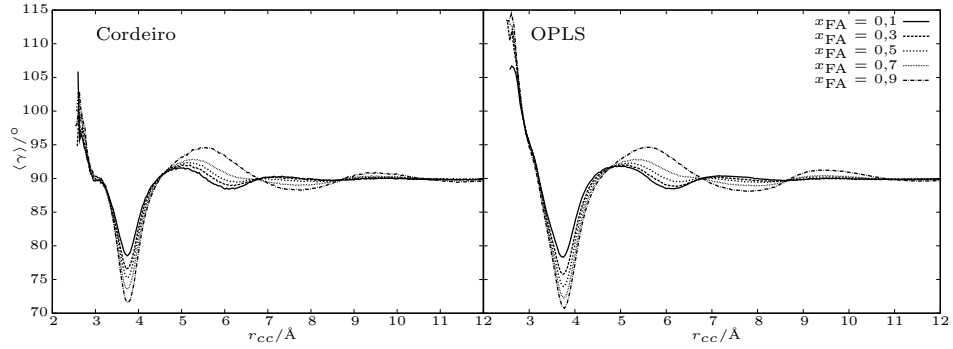


Abbildung 3.57: Der durchschnittliche Wert des Winkels γ zwischen dem Dipolvektor eines Wasser- und dem eines Formamidmoleküls in Abhängigkeit vom Abstand der Schwerpunkte und für alle Konzentrationen.

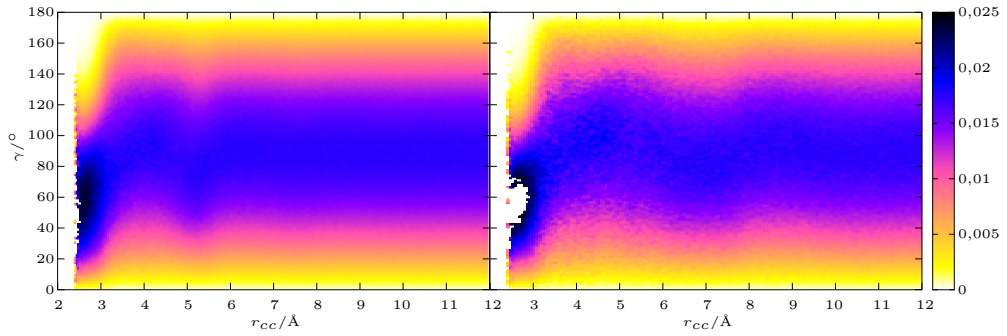


Abbildung 3.58: Verteilung für den Winkel γ zwischen den Dipolvektoren zweier Wassermoleküle in Abhängigkeit vom Abstand der Schwerpunkte. *Links:* Im reinen Wasser. *Rechts:* Für $x_{FA} = 0,9$ mit dem OPLS-Modell, da durch die größere Systemgröße in diesem Fall ein rauschärmeres Bild erhältlich ist.

Die Abbildungen zeigen, dass die Ausrichtung der Dipolvektoren aufeinander im Nahbereich (bis 4 Å bei Wasser–Wasser und Formamid–Formamid, bis 3 Å bei Formamid–Wasser) kaum von der Konzentration abhängig ist. In diesem Bereich sind die meisten Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden bzw. befinden sich in der ersten Koordinationssphäre. Die Struktur ändert sich durch Zugabe von Wasser bzw. Formamid praktisch nur jenseits der nächsten Nachbarn, was die Aussagen von Elola und Ladanyi (s. o.) bestätigt.

Je mehr Wassermoleküle in der Mischung sind, desto früher erreicht der Durchschnitt von γ 90°, d. h. die Verteilung des Winkels ändert sich nicht mehr. Auch die ersten Minima liegen bei Werten näher 90°, wenn die Wasserkonzentration steigt. Allerdings mit Ausnahme von γ zwischen zwei Wassermolekülen, wo sich die Werte kaum mit der Konzentration ändern.

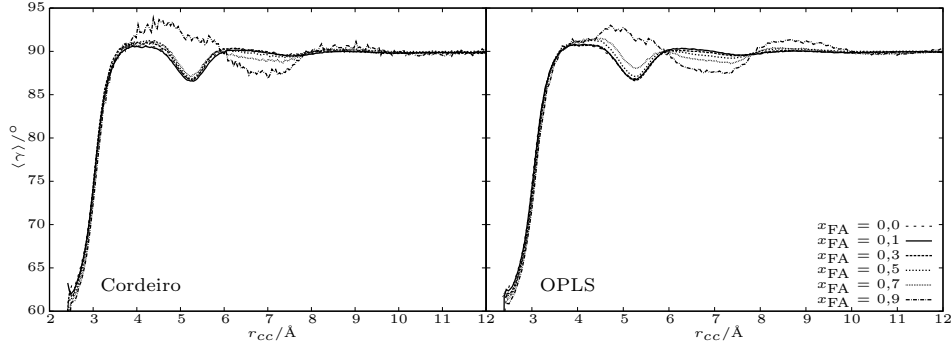


Abbildung 3.59: Der durchschnittliche Wert des Winkels γ zwischen den Dipolvektoren zweier Wassermoleküle in Abhängigkeit vom Abstand der Schwerpunkte und für alle Konzentrationen.

Durch die Zugabe von Wasser wird also die Fernordnung herabgesetzt. Dementsprechend ist zu erwarten, dass die Dielektrizitätskonstante, wie in den Experimenten[64, 118], mit zunehmender Wasserkonzentration sinkt.

3.4.4 Wasserstoffbrückennetzwerk

Für die Existenz einer Wasserstoffbrücke wird in der Mischung nur noch das geometrische Kriterium verwendet, da das energetische der Struktur der Brücken mit Formamidmolekülen nicht gerecht wird. Dabei sind die OH-Abstände abhängig von den betrachteten Partnern: für $O_{FA}-H_{N_{c,t}}$ gelten natürlich wieder die 2,72 Å, für H-Brücken zwischen Wasser und Formamid 2,52 Å und zwischen Wassermolekülen 2,43 Å. Die mittlere Anzahl von H-Brücken pro Moleküle $\langle n_{HB} \rangle$ zeigt Abbildung 3.60 für beide Modelle.

„FA gesamt“ bedeutet $\langle n_{HB} \rangle$ für ein Formamidmolekül, egal ob es mit einem anderen Formamid- oder einem Wassermolekül eine Brücke formt. Entsprechend bedeutet „W gesamt“ das gleiche für ein Wassermolekül. Gewichtet man diese Werte mit dem Molenbruch, erhält man die „Insgesamt“-Kurve.

Die Formamidmoleküle bilden bei beiden Modellen immer gleich viele Wasserstoffbrücken zu anderen Molekülen aus, unabhängig von der Konzentration. Ein Wassermolekül ist also in diesem Fall ein gleichwertiger Ersatz für ein Formamidmolekül. Aber Formamid formt durch die Zugabe von Wasser auch nicht mehr Wasserstoffbrücken. Umgekehrt sinkt die Anzahl der H-Brücken, die ein Wassermolekül mit Formamid oder Wasser bildet, mit der Konzentration, wenn auch nur gering. Formamid ist für ein Wassermolekül also ein etwas schlechterer Partner als Wasser selbst. Da der Wert für reines Wasser (3,6) deutlich über dem von reinem Formamid liegt (ca. 3, abhängig vom Modell) ist das beobachtete Verhalten nicht unerwartet.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

In den Gesamtkurven gibt es zweimal einen Abfall der Werte: Einmal vom reinen Wasser zu $x_{\text{FA}} = 0,1$ und ein zweites Mal von $x_{\text{FA}} = 0,9$ zum reinen Formamid, wobei letzterer nur beim Cordeiro-Modell auftritt. Betrachtet man die mittlere Anzahl der H-Brücken pro Wassermolekül zu anderen Wassermolekülen (W–W), dann erkennt man zur niedrigsten Formamidkonzentration einen Abfall, da dann mit zunehmender Formamidkonzentration bis $x_{\text{FA}} = 0,7$ die Werte nahezu linear zu verlaufen. Umgekehrt ist der Wert für die Formamid–Formamid–Wasserstoffbrücken (FA–FA) bei $x_{\text{FA}} = 0,9$ geringfügig zu hoch, weil die Werte bis $x_{\text{FA}} = 0,3$ annähernd linear verlaufen. Letzteres tritt beim OPLS-Modell nicht auf. Überhaupt weichen die Kurven beim OPLS-Modell weniger von einer Linearität ab als beim Cordeiro-Modell. Die FA–FA- und die W–W-Kurven fallen bei letzterem zu den jeweils niedrigsten Konzentrationen fast linear ab, also bei FA–FA zu $x_{\text{FA}} = 0,1$ und bei W–W zu $x_{\text{FA}} = 0,9$.

Die Werte der mittleren Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen, die ein Formamidmolekül zu Wassermolekülen ausbilden (FA–W), sind praktisch komplementär zu denen zwischen einem Wassermolekül und Formamidmolekülen (W–FA). Wieder weichen die Kurven zu den jeweils niedrigsten Konzentrationen (bezogen auf die jeweilige Bezugsspezies, also FA bzw. W) von der vermeintlichen Linearität ab; beim Cordeiro-Modell wieder stärker als beim OPLS-Modell.

Es scheint, als ob das OPLS-Formamid besser zum Wasser passt als das Cordeiroformamid. Die Kurven scheinen jeweils nur bei den niedrigsten Konzentrationen von einer Linearität abzuweichen. Beim Cordeiro-Modell erkennt man leichte Abweichungen schon bei $x_{\text{FA}} = 0,3$ für FA–FA und FA gesamt, wie es sich auch schon beim Quotienten ζ (Abbildung 3.30) und den ersten Koordinationszahlen (Abbildung 3.39) gezeigt hatte. Das Cordeiro-Modell hat durch den Formylwasserstoff eine größere hydrophobe Komponente, die für die Unterschiede verantwortlich sein könnte.

Die Werte von Elola und Ladanyi[26] weichen zum Teil deutlich von den Ergebnissen hier ab. Übereinstimmung gibt es bei den W–W- und FA–FA-Werten. Die gemischten (W–FA und FA–W) sowie die Gesamtwerte (FA und W gesamt, „Insgesamt“ fehlt) sind deutlich verschieden. Nach deren Ergebnissen gibt es einen Verlust von H-Brücken in der Mischung, in dem Sinn, dass auch ein Formamidmolekül (nicht nur ein Wassermolekül, wie man an W gesamt sieht) bei Zugabe von Wasser Wasserstoffbrückenbindungen verliert. Bei $x_{\text{FA}} = 0,2$ sind es nur noch 2,3 statt 3,1 im reinen Formamid. Dies würde bedeuten, dass Wassermoleküle nicht nur verhindern, dass Formamidmoleküle mit anderen Formamidmolekülen H-Brücken eingehen, sondern auch dass diese nicht die verdrängten Formamidmoleküle ersetzen. Das widerspricht eindeutig den Ergebnissen, die hier vorgestellt wurden. Das Ergebnis von Elola und Ladanyi ist umso erstaunlicher, als dass die FA–FA- und W–W-Werte, wie gesagt, identisch sind (für das OPLS-Modell, da das Cordeiro-Modell dort nicht untersucht wurde).

Die nächste Abbildung (3.61) zeigt die mittlere Anzahl von Wasserstoffbrücken pro Molekül einzeln für alle sechs verschiedenen Brückenbindungen mit Ausnahme von $\text{O}_\text{W} - \text{H}_\text{W}$, da diese der W–W-Kurve von Abbildung 3.60 entspricht. Da die Werte für OPLS-Modell und Cordeiro-Modell zwar nicht gleich, aber sehr ähnlich

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

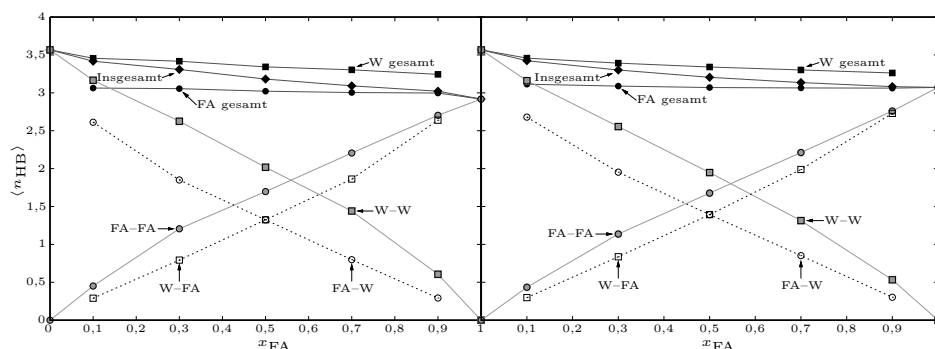


Abbildung 3.60: Die durchschnittliche Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen eines Moleküls (Insgesamt), eines Wassermoleküls (W gesamt), eines Formamidmoleküls (FA gesamt), eines Wassermoleküls mit Formamidmolekülen (W-FA) bzw. mit anderen Wassermolekülen (W-W) und entsprechend für Formamidmoleküle (FA-W und FA-FA) bei allen Konzentrationen. *Links:* Cordeiro-Modell. *Rechts:* OPLS-Modell.

sind, auch in Bezug auf den qualitativen Verlauf, sind hier nur noch die Werte für das Cordeiro-Modell abgebildet.

Die Werte für $H_{W-O_{FA}}$ und $O_{FA-H_{N_{c,t}}}$ sind vergleichbar groß. Der Verlauf ist etwas anders. Während erstere linear mit der Formamidkonzentration anzusteigen scheinen und erst bei der höchsten Konzentration davon zu größeren Werten abweichen, ist es bei den Formamidbrücken genau umgekehrt. Der *cis*-Wasserstoff formt durchweg etwas mehr H-Brücken, vermutlich weil der Wassersauerstoff bevorzugt mit dem *trans*-Wasserstoff Bindungen eingeht ($O_W-H_{N_c}$ liegt niedriger als $O_W-H_{N_t}$).

Ein Formamidmolekül bildet also unabhängig von der Konzentration im Mittel praktisch immer gleich viele H-Brücken mit anderen Molekülen aus. Links oben in Abbildung 3.62 (FA gesamt) ist die Verteilung der Wasserstoffbrücken für ein Formamidmolekül gezeigt. Mit zunehmendem Wasseranteil verändern sich die Werte nur wenig zu etwas höheren Werten.

Für ein Wassermolekül (W gesamt, rechts oben) sinkt der Anteil der Moleküle, die vier Brücken bilden, mit Zugabe von Formamid. Dafür steigt der Anteil bei 3 Bindungen. Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich, wenn man die Wasserstoffbrücken unabhängig von den beteiligten Spezies betrachtet (Insgesamt, rechts unten).

Die Verteilung zwischen zwei Formamidmolekülen (FA-FA, links mitte) ändert sich von reinem Formamid zu $x_{FA} = 0,9$ nur wenig. Die entsprechende Verteilung für Wasser (W-W, rechts mitte) verändert sich über den gesamten Konzentrationsbereich recht gleichmäßig, ebenso für Bindungen zwischen den Spezies (FA-W, links unten). Da der Anteil von Wasser mit zunehmender Formamidkonzentration sinkt, können immer weniger Wasserstoffbrücken mit einem Formamidmolekül eingegangen werden. Bei $x_{FA} = 0,9$ bilden über 70 % der Formamidmoleküle keine Brücke mehr mit einem Wassermolekül.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

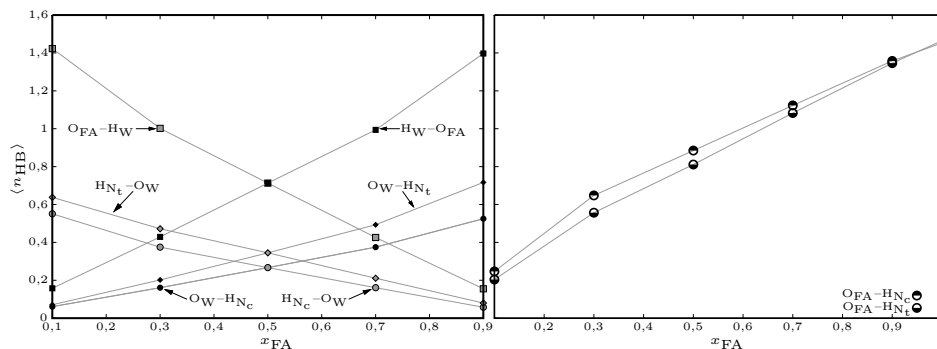


Abbildung 3.61: Die durchschnittliche Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen eines Moleküls jeweils bezogen auf die unterschiedlichen Site-Site-Kombinationen, die eine Wasserstoffbrücke bilden. *Links:* Die Wasser-Formamid-Kombinationen. *Rechts:* Die Formamid-Formamid-Kombinationen. Die O_W-H_W -Kurve bereits in Abbildung 3.60 gezeigt (W-W-Kurve). (Cordeiro-Modell)

Ringdimere

Es gibt zwei Arten von Ringdimeren: zwischen Formamid und Wasser (Abbildung 3.49) und zwischen zwei Formamidmolekülen (Abbildung 3.2). Die Anzahl der Ringdimere pro Molekül ist in Abbildung 3.63 abgebildet. Für die Anzahl der Ringdimere zwischen den Spezies muss sich auf jeweils eine der Spezies bezogen werden, also auf Formamid (FA-W) und auf Wasser (W-FA). Die Werte für reine Formamidringdimere sind mit FA-FA gekennzeichnet. Zum Beispiel bilden 0,6 % der Wassermoleküle in der Mischung mit $x_{FA} = 0,9$ und dem Cordeiro-Modell ein Ringdimer mit Formamid. Bei der 1:1-Mischung sind die Werte bezogen auf Wasser oder Formamid gleich. Ansonsten formen sich mehr Ringdimere in den formamidreichen Mischungen.

Die reinen Formamidringdimere sind deutlich häufiger, zwischen 1,3 % ($x_{FA} = 0,1$) und 13 % (reines Formamid) der Formamidmoleküle befinden sich in einem Ringdimer. Das Cordeiro-Modell bildet in allen Fällen mehr Ringdimere als das OPLS-Modell. Außerdem ist der Verlauf mit der Konzentration weniger gleichmäßig.

Mit dem Quotienten ζ und den mittleren Anzahl der H-Brücken pro Molekül könnte die Ringdimeranzahl abgeschätzt werden, weil die Ringdimere nur in einem Paarenergiebereich auftreten können. Der Quotient aus dem tatsächlichen und dem abgeschätzten Wert ist in Abbildung 3.64 für beide Modelle gezeigt.

Für die Ringdimere aus Formamidmolekülen ist die Abschätzung sehr gut. Für das Cordeiro-Modell bedeutet das, dass etwa 96 % der Molekülpaaire im Energiebereich der Ringdimere tatsächlich auch geometrisch ein Ringdimer bilden, bei OPLS sind es zwischen 85 und 90 %.

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

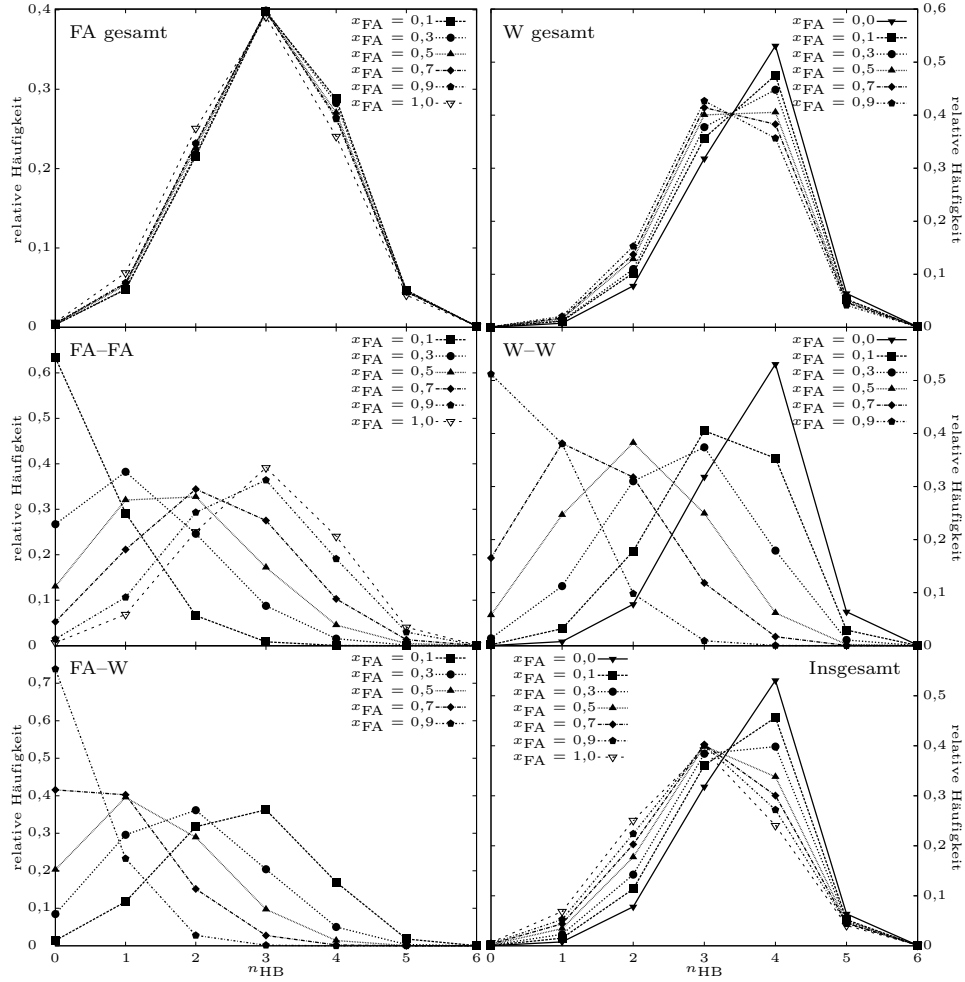


Abbildung 3.62: Verteilung der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül (Insgesamt), pro Wasser- (W gesamt) und Formamidmolekül (FA gesamt), sowie pro Formamidmolekül, aber nur zu Wassermolekülen (FA-W) und zu anderen Formamidmolekülen (FA-FA) und zwischen Wassermolekülen (W-W). Die Verteilung zwischen Formamid und Wasser ist komplementär, daher ist sie hier nur bezogen auf das Formamidmolekül abgebildet. (Cordeiro-Modell)

3 Formamid-Wasser-Mischungen

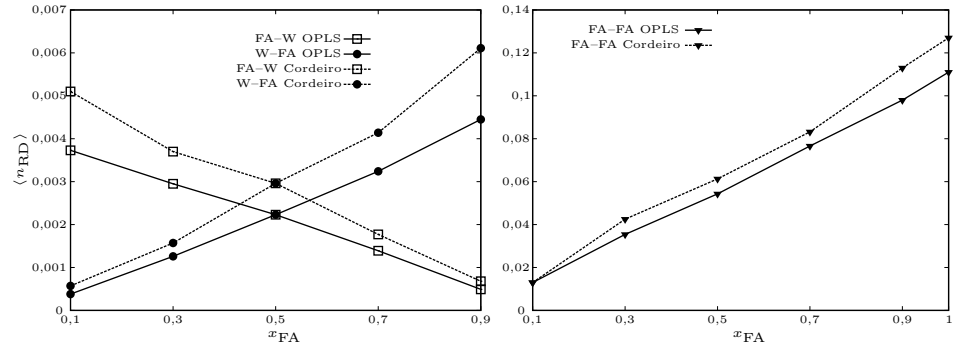


Abbildung 3.63: Mittlere Anzahl der Ringdimere $\langle n_{RD} \rangle$ pro Molekül für beide Modelle und alle Konzentrationen. Die Werte für die Ringdimere zwischen den Spezies sind auf Formamid (FA–W) bzw. auf Wasser (W–FA) bezogen angegeben (*links*). Die Anzahl der reinen Formamidringdimere sind mit FA–FA gekennzeichnet (*rechts*).

Während im Cordeiro-Modell nur etwa ein Fünftel der Wasser–Formamid-Paare, die über eine H-Brücke aus $O_{FA}-H_W$ gebunden sind und im Ringdimerenergiebereich lagen, auch Ringdimere gebildet haben, sind es für die zweite Bindung ($O_W-H_{N_{cis}}$) bis zu 113 % in der Mischung mit $x_{FA} = 0,1$. Das bedeutet, dass mehr Ringdimere existieren als über ζ geschätzt wurde. Beim OPLS-Modell liegt der Fall in dem Sinn umgekehrt, als dass die Werte für $O_W-H_{N_{cis}}$ niedriger sind als für $O_{FA}-H_W$, aber beide näher beieinander. Die Abschätzung über die Anzahl der Paare im Ringdimerenergiebereich ist für die gemischten Ringdimere nicht geeignet. Die Bestimmung der Energiegrenze ist auch im Formamid–Formamid-Fall wesentlich besser möglich. Interessant bleibt aber dennoch das Phänomen, dass die Werte für das Cordeiro-Modell mit der Energie konstant bleiben oder sich nahezu linear verhalten. Die Schwankungsbreite ist bei OPLS deutlich größer, auch unter der Berücksichtigung der hier gewählten Auftragung.

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

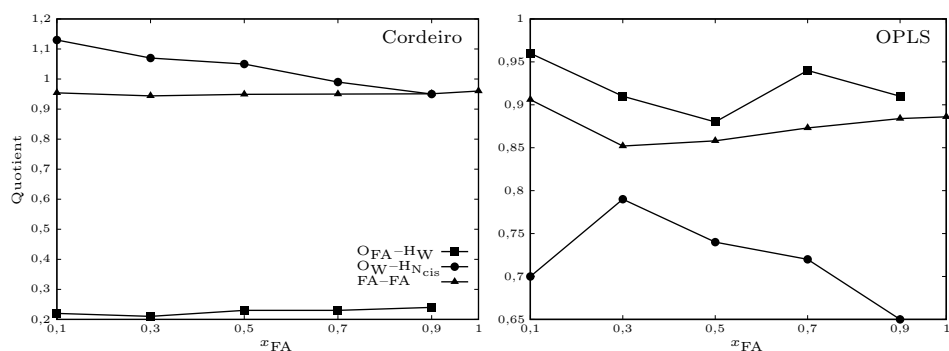


Abbildung 3.64: Quotient aus der tatsächlichen mittleren Anzahl der Ringdimere und der Abschätzung über η für beide Modelle und alle Konzentrationen. Die Werte für die gemischten Ringdimere sind auf das Formamid (FA–W) bezogen bzw. auf das Wasser (W–FA). FA–FA kennzeichnet die Werte für die Formamidringdimere.

Clusterverteilung

Die mittlere Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül bewegt sich zwischen der von reinem Wasser (3,6) und reinem Formamid (ungefähr 3, je nach Modell). Da in den Verteilungen die Mehrheit der Moleküle zwischen drei und vier H-Brücken bilden, ist zu erwarten, dass das System ein perkolierendes Netzwerk ausbildet. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 3.65 für beide Modelle zu sehen. Je höher die Wasserkonzentration ist, desto größer werden die Cluster. Bei reinem Wasser ist der Anteil des Clusters, der alle Moleküle verbindet, über 50 %.

3.4.5 Die Dielektrizitätskonstante

Die Dielektrizitätskonstante ϵ der Mischungen und der beiden Reinsubstanzen sind in Abbildung 3.66 gezeigt. Die ebenfalls abgebildete experimentelle Kurve stammt von Marcus[86]. Auf der Basis der Werte aus [64] passte er die Parameter folgender Gleichung für die Dielektrizitätskonstante für eine wässrige Mischung an:

$$\epsilon = 78,36(1-x) + \epsilon_{\text{co-solv}}x + x(1-x) [\epsilon_0 + \epsilon_1(1-2x) + \epsilon_2(1-2x)^2].$$

x ist der Molenbruch des Co-Solvents (hier also Formamid) und $\epsilon_{\text{co-solv}} = 109,5$, $\epsilon_0 = 53,65$, $\epsilon_1 = 29,17$ sowie $\epsilon_2 = 28,06$.

Für die Berechnung der Dielektrizitätskonstante aus der Dipolfuktuation wird angenommen, dass der Erwartungswert für den Dipolvektor der Simulationsbox verschwindet. Tatsächlich ist dies hier nicht der Fall. Die um diesen Betrag korrigierten Werte (s. Methoden) sind ebenfalls aufgetragen.

Die errechneten Werte können die experimentellen nicht wiedergeben, weder quantitativ noch qualitativ. Die simulierten Werte zeigen einen Einbruch bei der

3 Formamid-Wasser-Mischungen

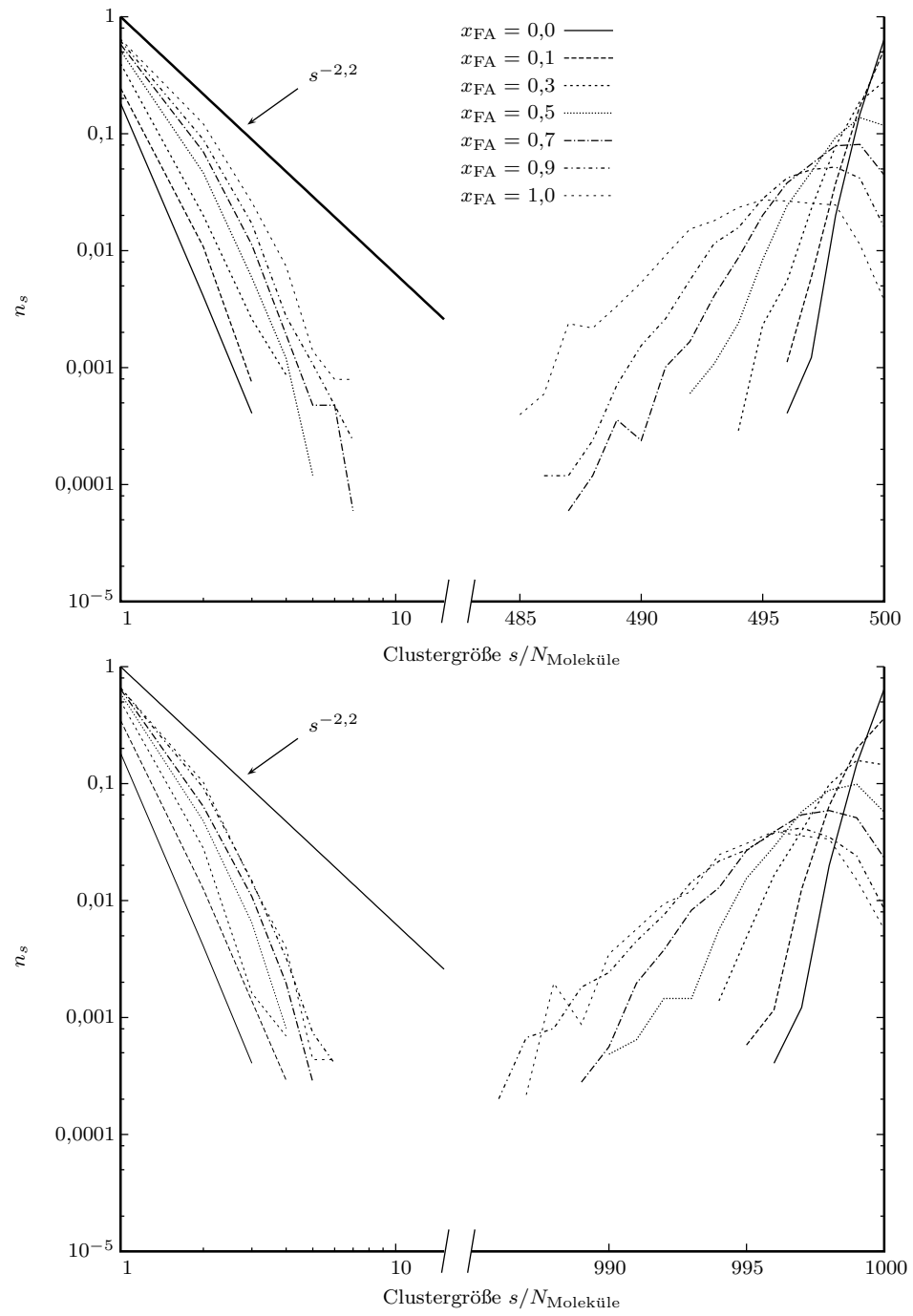


Abbildung 3.65: Die Verteilung der Clustergröße für die Mischungen mit dem Cordeiro-Modell (*oben*) und den OPLS-Modell (*unten*).

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

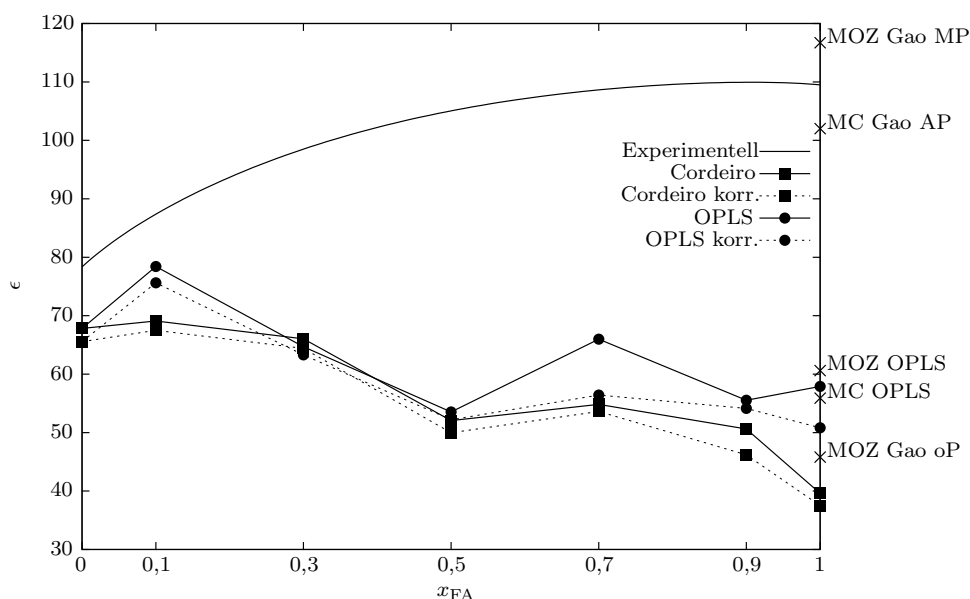


Abbildung 3.66: Die Werte für die Dielektrizitätskonstante aus den Simulationen und Experimenten. Die korrigierten Kurven berücksichtigen den Umstand, dass der Erwartungswert des Dipolvektors der Box in den Simulationen ungleich Null bleibt (s. Methoden). Außerdem sind die Werte anderer Arbeiten eingezeichnet (s. Tabelle 3.8). Die polarisierbaren Modelle (MP molekulare und AP atomare Polarisierbarkeit) liefern die besten Ergebnisse. MC, MD und MOZ ergeben für das OPLS-Modell praktisch denselben Wert.

1:1-Mischung. Die etwas größere Box bei der Simulation mit dem OPLS-Modell hat anscheinend keinen gravierenden Einfluss, da der Verlauf bei beiden Modellen qualitativ sehr ähnlich ist.

Die Korrektur wirkt sich am stärksten beim OPLS-Modell bei $x_{FA} = 0,7$ und 1 aus. Ansonsten bleibt der Korrekturwert recht konstant.

Die Werte wurden aus mindestens 20 000 Konfigurationen berechnet. Daher sollte der Mittelwert stabil sein. Die Standardabweichung ist jedoch etwa so groß wie der Wert für ϵ selber. Abbildung 3.67 zeigt die Dielektrizitätskonstante für $x_{FA} = 0,7$ für jede einzelne Konfiguration, als wäre der Dipol dieser Konfiguration der Erwartungswert (Cordeiro-Modell). Die Simulation für diese Konzentration wurde bis 2,8 ns verlängert um den Einfluss der Simulationsdauer abzuschätzen. Es ist aber kein Trend erkennbar. Die Dielektrizitätskonstante schwankt stark über den gesamten Verlauf und ergibt daher eine hohe Standardabweichung.

3 Formamid-Wasser-Mischungen

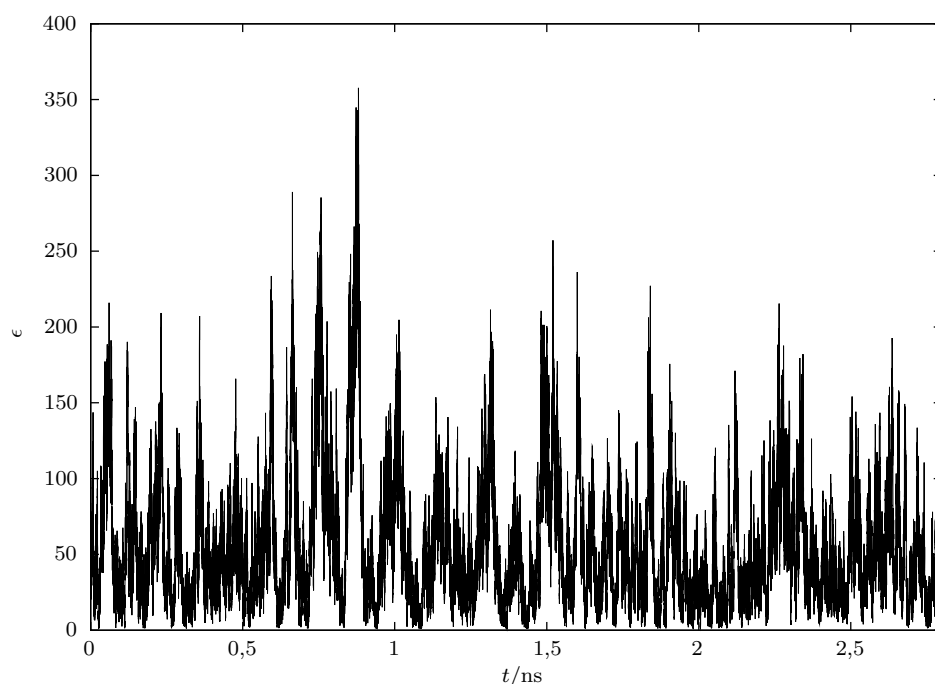


Abbildung 3.67: Die Dielektrizitätskonstante für jede einzelne Konfiguration bei $x_{\text{FA}} = 0,7$ bis $2,8$ ns (Cordeiro-Modell). Es ist kein Trend durch die verlängerte Simulationsdauer erkennbar.

3.4.6 Schlussfolgerungen

Die bereits erwähnte hohe Übereinstimmung des berechneten Streuquerschnitts des Formamids mit dem experimentellen zusammen mit den vernünftigen Ergebnissen des SPC/E-Modells[149] sind eine gute Voraussetzung, dass die Ergebnisse für die Mischungen eine sinnvolle Beschreibung darstellen.

Entsprechend der in der Einführung vorgestellten experimentellen Arbeiten ergab sich eine mit der Konzentration kontinuierlich verändernde Struktur der Mischungen. Die größten Abweichungen ergaben sich bei der höchsten und der niedrigsten Konzentration, z. B. bei der mittleren Wasserstoffbrückenanzahl oder den Verteilungen von γ . Ähnliche Ergebnisse erhielten auch Puhovsky und Rode (s. Einleitung [108]). Der Unterschied zwischen den Modellen ist auch in der Mischung recht gering. Das Cordeiro-Modell bildet ein wenig mehr Ringdimere sowohl mit sich selbst als auch mit Wasser aus.

Wasser- und Formamidmoleküle ersetzen sich in den Solvathüllen recht gleichmäßig bei Änderung der Konzentration. Die Konzentration der Wassermoleküle um die Wassermoleküle bleibt aber immer etwas höher als im Gesamtsystem. Die Ausrichtung der Wasserstoffbrückenbindungen weisen nur geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Kombinationen auf. Die Länge ist etwas unterschied-

3.4 Struktur der wässrigen Mischungen

lich. Durch Beteiligung eines Wassermoleküls sinkt der Abstand zwischen Donor und Akzeptor.

Es treten tatsächlich Ringdimere zwischen Wasser und Formamid über den *cis*-Wasserstoff auf, auch wenn die Anzahl sehr gering ist. Sakai et al.[123] untersuchte die Anordnung einer kleinen Anzahl von Wassermolekülen (zwischen einem und vier) um ein Formamidmolekül (s. Einführung). Ein Formamidmolekül bildete mit einem Wassermolekül ein Ringdimer. Aber mit jedem Wassermolekül mehr änderte sich die Struktur deutlich und das Ringdimer verschwand. Dies zeigt, dass eine statistisch-mechanische Methode für die Behandlung solcher Mischungen besser geeignet ist, als eine mikroskopische Betrachtung, wie die von Sakai et al. und auch Ludwig et al.[82] (s. Einführung). Die Effekte, die sich durch eine große Anzahl von Teilchen ergeben, können dort nicht berücksichtigt werden.

Die Ordnung der Dipole sinkt in der Mischung mit zunehmendem Wasseranteil, was sich in den Verteilungen von γ in Abhängigkeit des Schwerpunktsabstandes gezeigt hat. Das wäre ein Hinweis auf ein Absinken der DK mit der Zugabe von Wasser.

Bei der Dielektrizitätskonstante ergeben allerdings beide Modelle keine realistischen Werte. Auffällig ist der Einbruch bei $x_{\text{FA}} = 0,5$, bei der nach den Experimenten die größte Abweichung von der Linearität auftritt, allerdings in positiver Richtung. Leider wurde bei dieser Konzentration aber in keiner der anderen berechneten Größen eine solch ausgeprägte Abweichung sichtbar. Wie beim reinen Formamid ergibt sich auch in den Mischungen ein permanentes Dipolmoment der Box, dessen Ursache noch nicht geklärt ist.

Die Polarisierbarkeit aufgrund des π -Elektronensystems ist nur schwer mit einem Paarpotential beschreibbar. Sie dürfte aber der Grund für die experimentellen Werte der DK sein. Dafür sprechen auch die deutlich realistischeren Werte der polarisierbaren Modelle. Eventuell verhindert ein solches Modell auch das permanente Dipolmoment der Box. Für die Struktur der Mischung dagegen sind aufgrund der Polarisierbarkeit nur geringe Verbesserungen zu erwarten, da die Geometrie des Formamidmoleküls durch die Peptidbindung relativ stark festgelegt. Mit einem starren Modell ist die Molekülstruktur daher gut beschreibbar, wie sich in der Streukurve gezeigt hat.

Ein interessanter Aspekt, der hier nicht untersucht werden konnte, ist die Dynamik der H-Brücken. Da hier für die DK-Ermittlung lange Läufe notwendig waren, wurde das Ausgabeintervall der Trajektorie mit 50 fs relativ groß gewählt, so dass die anfallenden Datenmengen noch handhabbar waren. Die Bildung und Trennung der Wasserstoffbrücken ist jedoch erheblich schneller, so dass eine Schrittweite für die Aufzeichnung der Trajektorie von 5 fs oder kleiner empfehlenswert ist[104].

4 1,4-Dioxan-Wasser-Mischungen

4.1 Einführung

Bei 1,4-Dioxan (DX) handelt es sich um einen Cycloether mit sechs Ringatomen. Die Sauerstoffe liegen in *para*-Stellung. Der Ring kann verschiedene Konformere einnehmen, wie Cyclohexan auch. Durch die O-Atome gibt es aber mehr mögliche Konformationen. Chapman und Hester[20] haben diese mit quantenchemischen Methoden für die Gasphase untersucht und deren Energien berechnet. Die Sesselkonfiguration ist die energieärmste und ist die Grundlage der Potentialmodelle für die meisten Simulationen (s. a. Anhang Abb. A.3 und A.4). Die theoretische Gibbs'sche Energie der Umwandlung ΔG zur *twist-boat*-Form würde ein Verhältnis von 1:40 000 zum Sessel vermuten lassen (abgeschätzt über die Arrhenius-Gleichung). Allerdings beträgt die Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ 2,21[127] statt 1, wie es von der reinen Sesselkonformation, die kein Dipolmoment aufweist, zu erwarten wäre.

Dioxan ist aber trotz der ähnlichen DK zu Benzol (2,27[67]) ein polares Lösungsmittel (s. a. [83]), das aufgrund der negativ geladenen Sauerstoffatome eine hohe Donorzahl (14,8 im Vergleich zu 18,0 von Wasser) besitzt und damit insbesondere Kationen besser solvatisiert als bestimmte polarere Moleküle[13].

Über die Struktur des reinen Lösungsmittels gibt es wenig Arbeiten: Nach Bakó et al.[11] (Röntgen- und Neutronenstreuung) und Satija und Wang[125] (Lichtstreuung) ist die Orientierungskorrelation im reinen flüssigen 1,4-Dioxan vernachlässigbar, dem Cyclohexan ähnlich. Auch eine MD-Simulationsstudie[41] im *NpT*-Ensemble mit 128 Molekülen und 160 ps Länge untersucht nicht vorrangig die Struktur der Flüssigkeit, sondern Diffusionskoeffizienten. Zudem ist die Geometrie des Modells nicht angegeben. Cinacchi et al.[21] simulierten (MD, *NpT*-Ensemble) reines 1,4-Dioxan mit einem 14-Site-Modell, das intramolekulare Drehungen und Verbiegungen zulässt. Die Ergebnisse stimmen mit verschiedenen Experimenten, u. a. auch den Streumessungen von Bakó et al. (s. o.), gut überein. Über die DK wird keine Aussage gemacht. Ihre Analyse der molekularen Konformation ergibt hauptsächlich leicht verformte Sessel und ungefähr 1 % *twist-boat*-Form.

Dagegen sind Wasser/1,4-Dioxan-Mischungen seit Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung[43]. Die Mischung ist insbesondere für die pharmazeutische Industrie und die Polymerproduktion interessant. Sie eignet sich auch zur Untersuchung von Wirkstoffen, die sich in Wasser schlecht oder gar nicht lösen (z. B. [61, 18]).

Es ist daher nicht weiter verwunderlich, dass eine schier unüberschaubare Anzahl Arbeiten zu dieser Mischung vorliegen. Die erwähnten Quellen sind aus diesem

Grund nur als Auswahl zu betrachten. Die thermodynamischen Eigenschaften, wie Dampfdrücke, Mischungswärmen, Wärmekapazitäten, Schmelzpunkte, Aktivitäten und Dichten[84, 42, 17], sowie partielle molare Volumina und Exzessvolumina[140, 124, 88], Viskositäten[119] und Exzessenthalpien[53] wurden gemessen.

Weiterhin wurde das Fluoreszenzspektrum gemessen[50] und über den Kerr-effekt[66] die Struktur untersucht. Zusammen mit anderen Strukturaufklärungsmethoden, wie Röntgenstreuung, Massenspektrometrie und Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Relaxation[137, 136], Neutronenstreuung[12], Ultraschallabsorption[8], Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS)[40, 87, 128], Infrarotspektroskopie[153], kombiniert mit NMR[96], Ramanstreuung[138], Rayleigh-[150] und Laserlichtstreuung[151], ergibt sich kein umfassendes bzw. konkretes Bild der Mischung. Der Schmelzpunkt und die Mischungswärme zeigen ein Minimum um den Molenbruch von Dioxan $x_{\text{DX}} \approx 0,15$, um $\approx 0,3$ liegt das Dichtemaximum, der Schmelzpunkt steigt über den von Wasser, das molare Exzessvolumen besitzt ein Minimum, ebenso wie $T\Delta S_{\text{mix}}^{\text{Exc}}$ (Exzessentropie der Mischung), und das partielle molare Volumen von Wasser zeigt einen Wendepunkt, die Viskosität ein Maximum. Takamuku et al.[137] postulieren ein Verhältnis von 65:35 zugunsten der Sesselkonfiguration. Sie hatten versucht, die totale radiale Verteilungsfunktion aus der Röntgenstreuung mit Hilfe der Geometrien von Chapman und Hester[20] zu interpretieren. Dabei hatten sie festgestellt, dass das genannte Verhältnis eine gute Übereinstimmung ergab.

Es wird angenommen, dass die Zugabe von 1,4-Dioxan zunächst die Wasserstruktur „verfestigt“. Frank und Evans[35] sprechen von einem „Iceberg“-Effekt. Andere Autoren sprechen von einem Clathrat[8, 151] oder Cluster[150]. Die NMR-Relaxationsdaten[137] unterstützen diese These. Schrödle et al.[128], Matteoli und Lepori[89] sowie Yang et al.[151] folgern aus ihren Messungen, dass die Lösung Mikroheterogenitäten aufweist. Bei höheren Dioxankonzentrationen bilden sich wasser- und dioxanreiche Gebiete aus.

Die CH_2 -Gruppen des 1,4-Dioxans sind Gegenstand einer Reihe weiterer Arbeiten. In der Mischung mit Wasser kann die hydrophobe Hydratation untersucht werden[63, 74, 73, 96, 130, 139].

Auch einige theoretische Arbeiten haben die Mischung untersucht. Remerie et al.[116, 115, 114] benutzten ein eigenes 6-Site-Dioxan-Modell (die Methylengruppen werden als jeweils ein Wechselwirkungssite betrachtet) für MD-Simulationen in NpT und NVT -Ensembles. Sie benutzten SPC-Wasser und Systemgrößen von 122 und 216 Teilchen. Die Dauer betrug bis zu 25 ps. In der ersten Arbeit wird der Effekt eines Dioxanmoleküls mit dem eines Hohlraumes verglichen. Es bilden sich in allen Simulationen clathratartige Strukturen. Pchelkin und Toryanik[106] benutzen ein eigenes 14-Site-Modell für zwei MC-Simulation (NVT) mit jeweils 100 SPC-Wassermolekülen und einem Dioxanmolekül in Boot- bzw. Sesselkonfiguration (ohne Angaben über die Konfigurationszahl). Auch sie finden Clathratstrukturen. Ahn-Ercan et al.[6] führten MC-Simulationen (NVT) mit 256 bis 1000 Teilchen bei mindestens 100 000 MC-Schritten durch, um die DK zu berechnen. Benutzt wurde SPC/E-Wasser und ein eigenes 6-Site-Dioxan-Modell, das bereits in [5, 69] erfolgreich eingesetzt wurde.

Mit quantenchemischer Dichtefunktionaltheorie behandelten Mazurkiewicz und Tomasik[91] das System. Nach ihren Rechnungen formen sich aus zwei Dioxanmolekülen Dimere und aus drei Trimere, sie aggregieren also. Außerdem verzerren sich die Ringe etwas, so dass ein geringes Dipolmoment entsteht. Es wird jedoch nicht klar, wie die Autoren die Wasserumgebung berücksichtigen. Anfang 2008 simulierten Nagy et al.[98] mit der MC-Methode im NpT -Ensemble bei etwa 500 Teilchen (TIP4P-Wasser und eigenes 14-Site-Dioxan) Mischungen mit sehr geringem Dioxangehalt ($x_{\text{DX}} \approx 0,004$ bis $0,04$, was 2, 8 und 17 Dioxanmolekülen pro Box entspricht). Interessant ist die Studie, weil die Produktionsläufe sehr viele Konfigurationen (um 50 Mio.) umfasst und die Dioxanmoleküle zum Teil zu Aggregaten mit 2–5 Teilchen zusammenfanden, was bei der sowieso schon geringen Anzahl der Moleküle bemerkenswert erscheint.

Bis auf die Arbeit von Nagy et al., in dem nur sehr kleine Konzentrationen untersucht wurden, waren die Simulationsläufe bisher kurz und/oder die Systemgröße klein. Es soll hier versucht werden, mit den vorhandenen 6-Site-Modellen die Struktur der Mischungen genauer zu untersuchen und auch die DK zu berechnen. Die Läufe und das System werden so groß gewählt, um gleichzeitig genügend Konfigurationen berechnen zu können, aber auch um die Randeffekte minimal zu halten. Um aber auch Dioxan reiche Mischungen mit einer angemessenen Dauer simulieren zu können, wird das 14-Site-Modell nicht eingesetzt.

Nach den Ergebnissen von Chapman und Hester (1:40 000) und Cinacchi et al. ($\approx 1\%$) dürfte die *twist-boat*-Form nur eine untergeordnete Rolle spielen. Also wird dem Vorschlag von Takamuku et al. (65:35 Sessel:*twist-boat*) nicht gefolgt. Dieser liefert außerdem nach [6] auch eine zu große DK. Der Einsatz ausschließlich der Sesselkonfiguration erscheint also als gute Näherung. Allerdings finden Mazurkiewicz und Tomasik wie auch Cinacchi et al. verzerrte Strukturen. Die DK von 2,21 scheint demnach eher von verformten Ringen als von *twist-boats* erzeugt zu werden. Ein verformbares Modell würde aber genau wie ein 14-Site-Modell zu lange Rechenzeiten benötigen. Daher werden nur starre Modelle eingesetzt.

4.2 Simulationsdetails

Für diese Arbeit wurden 500 und 1000 Teilchen insgesamt benutzt. Der Produktionslauf betrug immer 1 ns, was bei einem Zeitschritt von 1 fs 1 000 000 Schritte entspricht. Die Äquilibrationphase dauerte immer 200 ps bei gleichem Zeitschritt.

Es wurden die beiden bekannten 6-Site-Modelle benutzt: das von Ahn-Ercan vorgeschlagene[5] sowie, zum Vergleich, das von Remerie et al.[114]. Die großen Unterschiede der beiden Modelle liegen in den Partialladungen und in den ϵ -Parametern (siehe Tabelle A.4). Auch wenn das Gesamtpotential aus Lennard-Jones- und Coulombanteil betrachtet werden muss, so ist der Unterschied in den Partialladungen des Sauerstoffs der beiden Modelle erstaunlich ($q_{\text{O}} = -0,46\text{e}$ zu $-0,18\text{e}$).

Die 14-Site-Modelle von Cinacchi et al.[21] (aus OPLS-Parametern abgeleitet, $q_{\text{O}} = -0,4\text{e}$), Pchelkin und Toryanik[106] ($q_{\text{O}} = -0,438\text{e}$)¹ und Nagy et al.[98]

¹Hier wird auf eine Arbeit bezug genommen, die Potentiale für Nukleinsäuren entwickelt hat. Wie daraus die Parameter entstanden sind, ist unklar.

(RESP aus DFT-Rechnung mit 6-31G* Basissatz, $q_O = -0,4e$) besitzen eine ähnliche hohe Ladung auf dem O-Site, ebenso Geerlings et al.[41] mit $q_O = -0,35e$, welcher eine Populationsanalyse auf der Basis des elektrostatischen Potentials auf eine SCF-Rechnung mit DZP-Basis anwendet.

Im Modell von Remerie et al. beträgt die Ladung nur $q_O = -0,18e$. Mazurkiewicz und Tomasik[91] berechnen $q_O = -0,159e$ (Vakuum) bzw. $-0,165e$ (Wasser). Allerdings verwenden sie die Populationsanalyse von Mulliken für eine DFT-Rechnung bei STO-3G. Der Wert aus [5] entstand mit Hilfe des Merz-Kollman-Singh-Schemas (MK), es findet sich aber auch der Wert der Mullikenanalyse ($-0,63e$), beide aus einer RHF-Rechnung mit einem deutlich größerem Basissatz (6-31+G(d,p)) als Mazurkiewicz und Tomasik. Außerdem ist allgemein bekannt, dass die Populationsanalyse nach Mulliken Werte liefert, die nicht nur stark abhängig vom Basissatz sind, sondern auch nicht mit der Größe desselben konvergieren[56]. Bei den elektrostatischen Methoden, wie MK oder RESP, bleibt dagegen der Wert ab einer gewissen Größe des Basissatzes konstant. Dementsprechend liefern diese auch sehr ähnliche Resultate, auch der OPLS-Wert passt dazu. Die Partialladungen erscheinen bei Ahn-Ercan also erheblich plausibler als bei Remerie et al.

Die Geometrie ist bei beiden Modellen sehr ähnlich (Abbildung A.3). Als Wassermodell wird wieder SPC/E eingesetzt (Daten siehe Anhang). Die entsprechenden Boxlängen finden sich in Tabelle A.1.

4.3 Ergebnisse[68]

Als erstes wurden fünf Mischungen mit den Molenbrüchen $x_{DX} = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$, und $0,9$ mit dem Ahn-Ercan-Modell wie beschrieben simuliert. Das reine 1,4-Dioxan wurde bereits in [5, 6] untersucht. Alle Mischungen entmischten sich. In den Paarverteilungskurven zwischen dem Wasserstoff und dem Sauerstoff des Wassers erkennt man den Effekt des ausgeschlossenen Volumens[132] bei allen Konzentrationen, was ein Hinweis auf Aggregation bzw. Entmischung ist (Abb. 4.1).

In den Schnappschüssen der Konfiguration am Ende der Simulation ist die Entmischung gut zu erkennen. Alle Konzentrationen zeigen dasselbe Verhalten. In Abbildung 4.2 sind die Endkonfigurationen der höchsten und niedrigsten 1,4-Dioxankonzentration gezeigt, die beide eine Entmischung zeigen. Die Wasseraggregate in den Ecken bei $x_{DX} = 0,9$ sind aufgrund der periodischen Randbedingungen als ein Aggregat zu betrachten. Bei der niedrigsten Konzentration sind die 1,4-Dioxanmoleküle am Anfang der Simulation wegen der gleichmäßigen Verteilung über die Box vergleichsweise weit voneinander entfernt. Deswegen benötigen sie etwas länger, um sich zu einem Aggregat zusammen zu finden.

Am Beispiel des Systems $x_{DX} = 0,5$ ist die Entmischung anhand einiger ausgewählter Zeitpunkte in Abbildung 4.3 gut zu verfolgen. Die Startkonfiguration vor der Äquilibration (Bild a) zeigt eine gute Verteilung der Moleküle, die nach der „Gleichgewichtseinstellung“ nach 200 ps schon zum Teil aggregiert erscheinen (Bild b). Bereits ab der Hälfte der Simulationsdauer (hier nicht gezeigt) hat sich

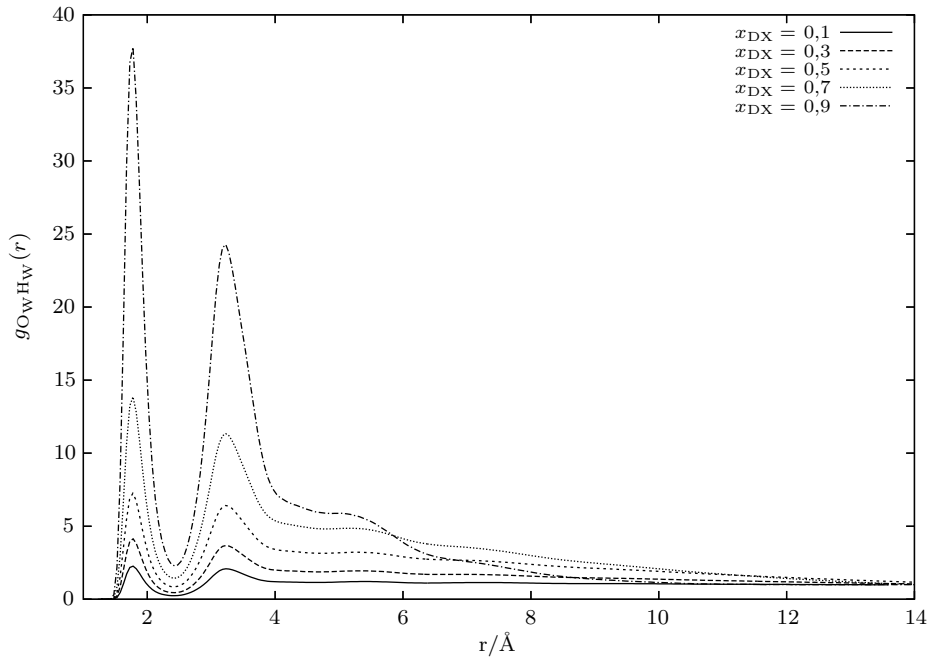


Abbildung 4.1: Die Paarverteilungskurven zwischen dem Wasserstoff und dem Sauerstoff des Wassers in den 1,4-Dioxan-Mischungen. Mit zunehmender 1,4-Dioxankonzentration werden die Spitzen immer höher und der Effekt des ausgeschlossenen Volumens immer stärker: die Kurven fallen nach dem zweiten Maximum nur sehr langsam auf eins ab.

ein Aggregat aus fast allen Wassermolekülen (oder je nach Betrachtungsweise Dioxanmolekülen) gebildet. Nach 0,75 ns ist das System offensichtlich entmischt, was sich bis zum Ende der Simulation bei 1 ns nicht mehr ändert (Bilder c und d). Nebenbei sind die Auswirkungen der periodischen Randbedingungen wieder gut zu beobachten: die Wasserphase erstreckt sich über die Boxgrenzen hinweg, so dass ein großer Teil am oberen Rand ist, der seine Fortsetzung im unteren Teil der Box findet.

Der nächste Schritt war zu überprüfen, ob die Systemgröße einen Einfluss auf das Ergebnis hatte. Exemplarisch wurde die 1:1-Mischung verwendet und mit insgesamt 1000 Teilchen, also 500 Dioxan- und 500 Wassermoleküle, simuliert (alle anderen Parameter blieben gleich). Das Ergebnis am Ende des Laufes bei einer Nanosekunde ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Links ist das System bei 0,75 ns und rechts nach 1 ns abgebildet. Die Wasserphase bleibt stabil, d. h. die Entmischung stellt kein temporäres Phänomen dar.

Schließlich wurde noch das andere Dioxan-Modell von Remerie benutzt, wieder mit $x_{\text{DX}} = 0,5$ und sonst identischen Bedingungen. Die Systemgröße betrug aller-

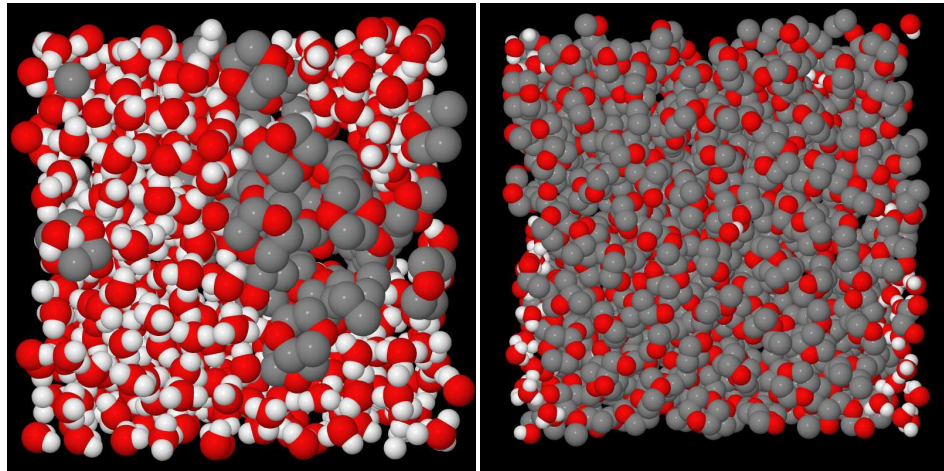


Abbildung 4.2: Schnappschuss der letzten Konfiguration der Simulationen bei der niedrigsten $x_{\text{DX}} = 0,1$ (links) und höchsten $x_{\text{DX}} = 0,9$ (rechts) 1,4-Dioxankonzentration.

dings wieder 500 Teilchen, da die Größe anscheinend kein Einfluss hatte und die Rechenzeit dadurch deutlich verringert wurde. Abgebildet (Abb. 4.5) wurde hier nur noch ein Schnappschuss der letzten Konfiguration nach einer Nanosekunde. Allerdings aus zwei verschiedenen Betrachtungswinkeln. In Bild a ist die Phasentrennung gut zu sehen, während im zweiten Bild ein Hohlraum sichtbar wird. Das deutet auf eine zu große Boxlänge hin. Da die Boxgröße aber auf experimentellen Daten beruht, ist das Remerie-Modell wohl nicht dazu geeignet, die gemessene Dichte zu reproduzieren.

Die Simulation des reinen Dioxans mit dem Remerie-Modell zeigte den gleichen Effekt (Abb. 4.6).

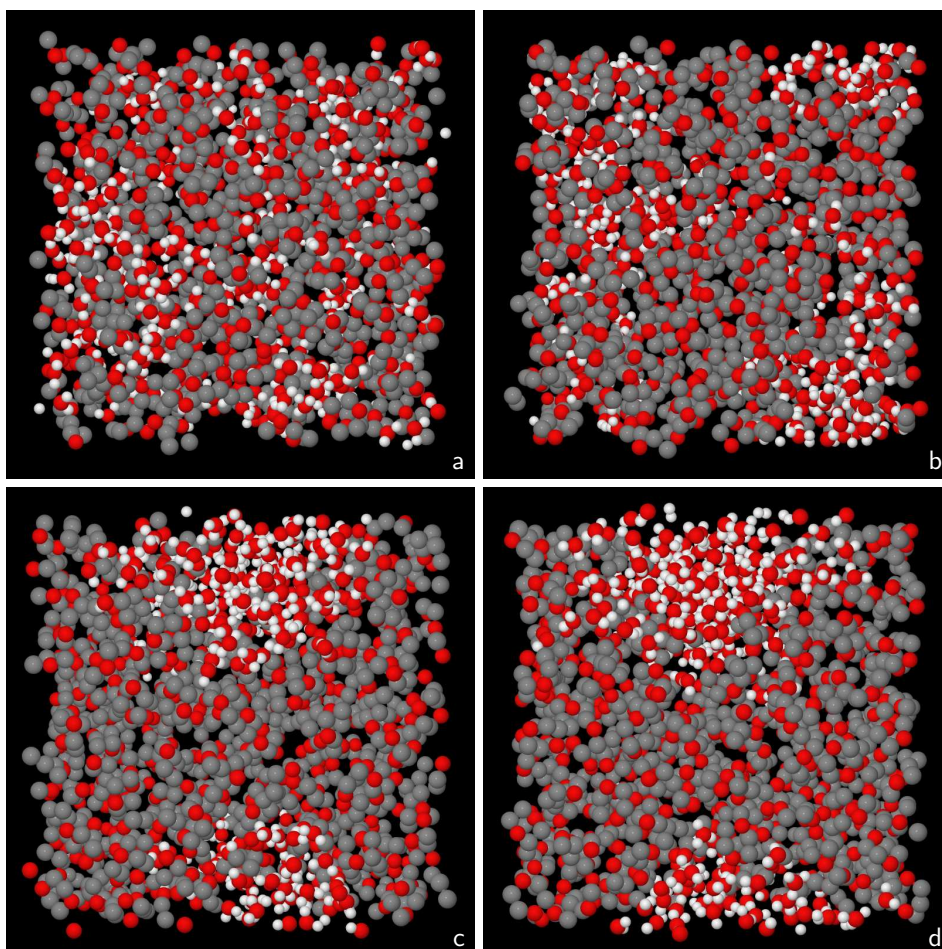


Abbildung 4.3: Vier Schnappschüsse der Simulation von 1,4-Dioxan mit Wasser (500 Teilchen und $x_{\text{DX}} = 0,5$, Ahn-Ercan-Modell). *Bild a:* Startkonfiguration. Die Moleküle sind gut verteilt. *Bild b:* Die erste Konfiguration der Simulation nach 200 000 Schritten Äquilibration (also 200 ps). Es haben sich ein paar Aggregate von Wassermolekülen gebildet. *Bild c:* Nach 0,75 ns existiert praktisch nur noch ein Wasseraggregat. (Wegen der periodischen Randbedingungen gehören die Anhäufungen der Wassermoleküle oben und unten zum selben Aggregat.) Das System hat sich entmischt. *Bild d:* Nach 1 ns (1 000 000 Schritte) hat sich das Aggregat nur ein wenig in der Form verändert. Es handelt sich also um keine kurzzeitige Aggregation.

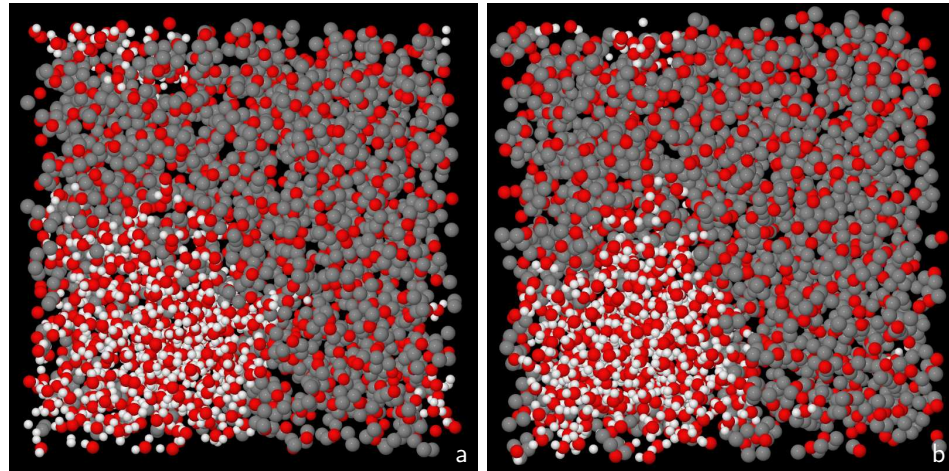


Abbildung 4.4: Zwei Schnappschüsse der Simulation von 1,4-Dioxan mit Wasser (1000 Teilchen und $x_{\text{DX}} = 0,5$, Ahn-Ercan-Modell). *Bild a:* Nach 0,75 ns. *Bild b:* Nach 1 ns. In beiden Fällen ist das System entmischt. Die Wasserphase bleibt am gleichen Ort, was gegen ein temporäres Phänomen spricht.

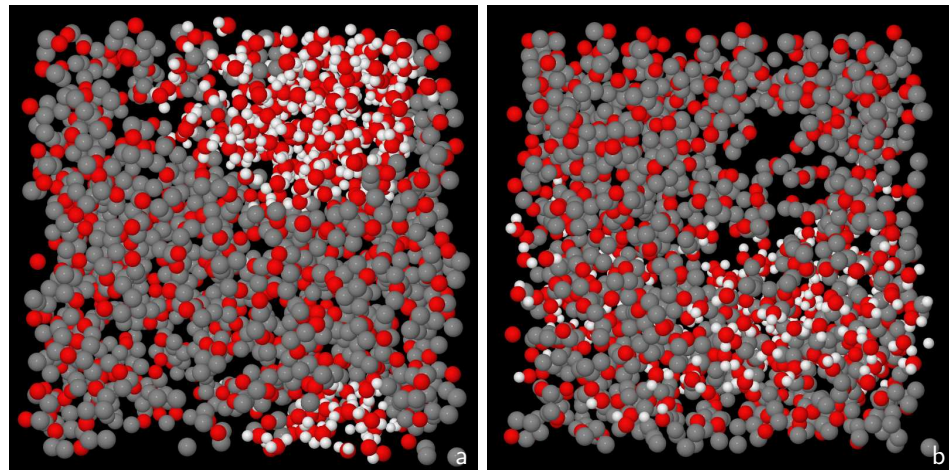


Abbildung 4.5: Schnappschuss der letzten Konfiguration der Simulation von 1,4-Dioxan mit Wasser (500 Teilchen und $x_{\text{DXC}} = 0,5$, Remerie-Modell), nach 1 ns. *Bild a:* Wieder ist das System entmischt. *Bild b:* Dieselbe Box, von der Seite betrachtet, offenbart, dass sich ein Hohlraum gebildet hat. Die Box ist also zu groß, daher kann das Remerie-Modell in der Mischung die experimentelle Dichte nicht gut reproduzieren.

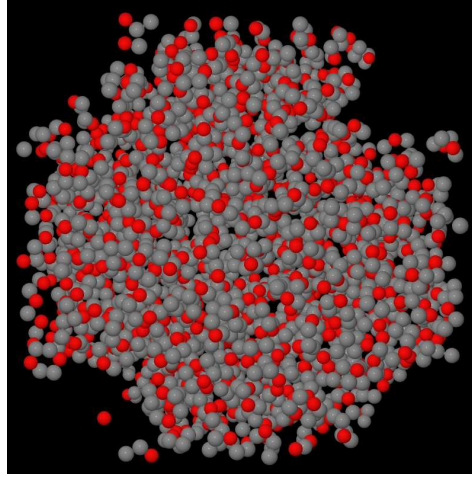


Abbildung 4.6: Schnappschuss der letzten Konfiguration der Simulation von reinem 1,4-Dioxan (500 Teilchen, Remerie-Modell), nach einer Nanosekunde. Die Moleküle können die Box, deren Größe auf experimentellen Daten beruht, nicht ausfüllen. Das Modell ist nicht geeignet, die experimentelle Dichte wiederzugeben.

4.3.1 Vergleich mit dem System Aceton-Wasser

Wie bei den 1,4-Dioxan-Mischungen gibt es auch bei Aceton-Mischungen mit Wasser experimentelle Hinweise auf Mikroheterogenitäten[89, 92, 143]. Bei der 1:1-Mischung wird die Aggregation maximal. Damit ist gemeint, dass sich kleine Mengen Moleküle einer Spezies zu Cluster zusammenfinden, also aggregieren, wodurch die Mischung mikroheterogen wird.

In [89], wie auch schon für das 1,4-Dioxan-Wasser-System, wird für die Mischung über den gesamten Konzentrationsbereich das Kirkwood-Buff-Integral (KBI) G_{ij} berechnet, für das gilt:

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} [g_{ij} - 1] 4\pi r^2 dr, \quad (4.1)$$

wobei i und j jeweils für eine Spezies steht.

Während für Größen, wie z. B. Druck und Enthalpien (siehe z. B. [36]), in Simulationen die radiale Paarverteilungsfunktion g_{ij} mit dem intermolekularen Paarpotential gewichtet wird, gilt das für G_{ij} nicht. Das ist vor allem dann von Bedeutung, wenn sich weitreichende Korrelationen in g_{ij} zeigen, was z. B. in netzwerkbildenden Flüssigkeiten, wie Wasser oder Formamid, der Fall ist. In solchen Systemen tragen Netzwerkverbindungen, also z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, zusammen mit den Paarwechselwirkungen zu den weitreichenden Korrelationen bei.

Für Aceton gibt es drei Potentialmodelle: OPLS[57], FHMK[31] und WS[147]. Die Unterschiede und Gemeinsamkeiten sind bemerkenswert. Das OPLS- und das WS-Modell weisen zwar dieselbe Geometrie auf, sind aber in allen Potentialparametern deutlich unterschiedlich. Das FHMK-Modell dagegen zeigt recht ähnliche Partialladungen zum WS-Modell auf, aber die Lennard-Jones-Parameter sind zu denen des OPLS-Modells nahezu identisch. Das Dipolmoment dagegen unterscheidet sich deutlich: 2,35 D (für das OPLS-Modell), 2,70 D (FHMK) und 3,31 D (WS), das fast den experimentellen Wert 3,29 D[107] aufweist.

In [107] wurden mit allen drei Aceton-Modellen Simulationen für die wässrigen Mischungen durchgeführt und u. A. mit den experimentellen KBI-Werten für Wasser–Wasser G_{WW} aus [89] verglichen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen mit zunehmender Acetonkonzentration einen ansteigenden Verlauf mit einem Maximum bei einem Molenbruch von Aceton $x_{\text{AC}} = 0,5$. Danach fallen die Werte wieder ab. Die KBI-Werte in der 1,4-Dioxan-Mischung werden bei gleicher Konzentration deutlich größer, zeigen aber einen ähnlichen Verlauf mit einem Maximum bei $x_{\text{DX}} = 0,6$. Die Standardabweichung dagegen ist bei Aceton erheblich größer.

Das Modell mit der höchsten Polarität (WS) zeigt im Vergleich zum Experiment eine zu geringe Aggregation. Die KBI-Werte sind zwar in der richtigen Größenordnung, aber im Bereich des Maximums doch deutlich zu klein. Außerdem steigen die Werte mit zunehmender Acetonkonzentration linear an.

Die beiden anderen Modelle können zwar den Verlauf von G_{WW} mit der Konzentration qualitativ richtig wiedergeben, aber sie führen zu einer Entmischung des Systems. Die KBI-Werte sind etwa um den Faktor 7 zu groß.

Die Simulationen wurden sowohl mit SPC/E als auch mit TIP4P-Wasser durchgeführt. Die unterschiedlichen Wassermodele hatten aber nur geringe Auswirkungen auf die Ergebnisse, was den Schluss nahelegt, dass das Aceton-Modell in diesen Mischungen den wesentlichen Faktor für das beobachtete Verhalten darstellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls Simulationen mit dem SPC/E-Wasser und dem WS- (mit insgesamt 500 Teilchen) bzw. dem FHMK-Modell (1000 Teilchen gesamt) durchgeführt, um die Ergebnisse zu vergleichen. Wie alle anderen Simulationen in dieser Arbeit wurde das System nach 200 ps Äquilibration 1 ns lang simuliert. Die Dichten und die Modellparameter sind ebenfalls im Anhang angegeben (Abschnitt A.2.4). Die Systeme zeigten dasselbe Verhalten, wie in [107]. Die Paarverteilungsfunktion zwischen dem Sauerstoff und dem Wasserstoff des Wassers für die 1:1-Mischung mit dem FHMK-Modell zeigt, wie beim 1,4-Dioxan (Abbildung 4.1), den typischen Verlauf, der durch den Effekt des ausgeschlossenen Volumens erzeugt wird (Abbildung 4.7). Beim WS-Modell tritt das Phänomen nicht auf.

Auch in den Schnappschüssen nach einer Nanosekunde (Abbildung 4.8) ist das unterschiedliche Verhalten der beiden Modelle gut zu erkennen. Das FHMK-Modell erzeugt eine Entmischung, während beim WS-Modell das System homogen bleibt. Im Vergleich zum 1,4-Dioxan dauert die Entmischung etwas länger.

Bei der Entwicklung der drei Aceton-Modelle und des 1,4-Dioxan-Modells von Ahn-Ercan wurden insgesamt drei Ansätze verfolgt: das OPLS- und das FHMK-

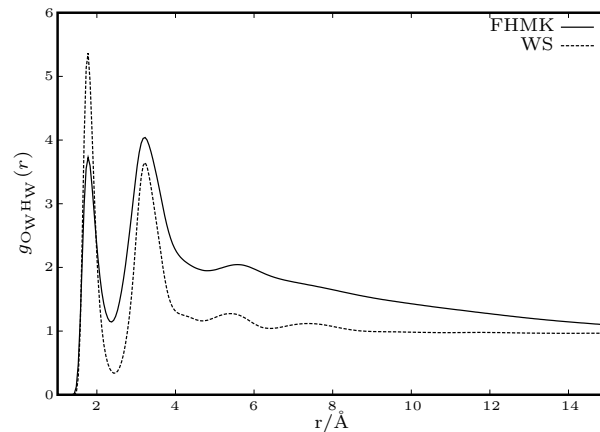


Abbildung 4.7: Die Paarverteilungsfunktionen zwischen dem Sauerstoff und dem Wasserstoff des Wassers in der 1:1-Aceton-Wasser-Mischung mit den beiden verwendeten Modellen. Das FHMK-Modell zeigt den Effekt des ausgeschlossenen Volumens.

Modell basieren auf der Anpassung an thermodynamische Eigenschaften, das WS-Modell wurde aus den Kirkwood-Buff-Integralen hergeleitet, während das 1,4-Dioxan-Modell auf quantenchemischen Rechnungen basiert. Keine der drei Ansätze konnte letztlich die Struktur der Mischungen vernünftig beschreiben.

Bemerkenswert ist, dass gerade der Ansatz des WS-Modells die experimentellen KBIs nicht richtig wiedergibt und damit seinem eigenen Anspruch nicht gerecht wird.

Wie schon erwähnt, ergeben sich die für die Entwicklung der Modelle benutzten thermodynamischen Eigenschaften einer Flüssigkeit im Wesentlichen aus kurzreichenden Korrelationen und auch mit Hilfe von quantenchemischen Methoden ist er derzeit noch nicht befriedigend möglich weitreichende Wechselwirkungen zu beschreiben. Für eine mikroheterogene Struktur sind diese aber entscheidend[107].

4.4 Schlussfolgerungen

Beide verwendeten 6-Site-1,4-Dioxan-Modelle bewirkten eine Entmischung mit SPC/E-Wasser. Von dem dritten erwähnten 6-Site-Modell[41] ist die Geometrie nicht bekannt. Die Äquilibrationsphase von 200 ps ist zu kurz um zu einem Gleichgewicht zu führen, erst nach 0,75 ns Produktionslauf (plus dem Vorlauf) kann man von Gleichgewicht sprechen. Allerdings führt das zu einer Phasenseparation. Das Remerie-Modell kann die Dichte des reinen Dioxans nicht richtig wiedergeben.

Im betrachteten System finden sich die Wassermoleküle zu einem Aggregat zusammen, das dann eine zum Reinstoff vergleichbare Dichte aufweist. Daher sind die gezeigten O_W-H_W -Paarverteilungsfunktionen bei niedrigeren Abständen, also noch innerhalb des Aggregats, zu hoch (Abb. 4.1 oder auch 4.7). Die Teilchenzahl-

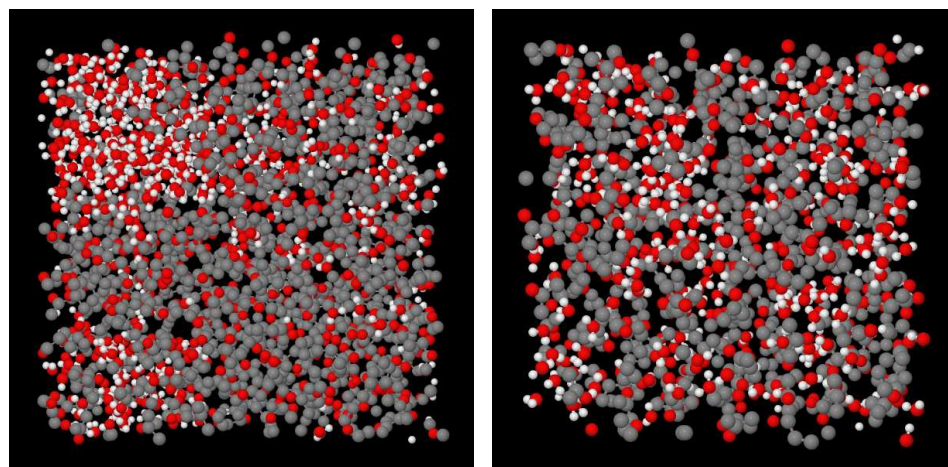


Abbildung 4.8: Schnappschüsse nach 1 ns für eine 1:1-Aceton-Wasser-Mischung mit zwei verschiedenen Modellen. *Links:* Das FHMK-Modell zeigt eine Entmischung (bei insgesamt 1000 Teilchen). *Rechts:* Mit dem WS-Modell bleibt die Mischung erhalten (bei insgesamt 500 Teilchen).

dichte ist dort etwa so hoch wie die des reinen Wassers, die aber über der der Mischung liegt (vgl. Tabelle A.1).

Die bisherigen Arbeiten, seien sie theoretischer oder experimenteller Natur, zeigen, dass die Dioxan/Wasser-Mischung anscheinend Mikroheterogenitäten aufweist. In gewisser Weise ist aber eine solche Heterogenität eine Phasentrennung auf mikroskopischer Ebene. Könnten also die hier gefundenen Aggregate, auch wenn sie nahezu alle Teilchen des jeweiligen Stoffes enthalten, nichts anderes als die Mikroheterogenität darstellen? Yang et al.[151] misst eine dynamische Korrelationslänge von 0,3–1,0 nm, was etwa einem Drittel der Boxlänge entspricht, also deutlich kleiner als das Aggregat ist. Die Vergrößerung des Systems auf 1000 Teilchen bewirkte nichts. Bei gleicher Simulationsdauer hatten sich die Phasen genauso schnell separiert.

Wenn sich Moleküle, die am Anfang der Simulation gleichmäßig über die Box verteilt sind, im Laufe der Simulation zu Aggregaten zusammenfinden, dann ist der Schritt zur Entmischung nicht sehr weit, wenn nicht sogar eine Konsequenz. Bei kürzerer Simulationsdauer wird nur die Bildung der Aggregate beobachtet und die Entmischung, sozusagen die weitere Aggregation der Aggregate, nicht, was die Ergebnisse bisheriger Arbeiten erklären würde. Zum Beispiel: In [6] wurden die gleichen Modelle verwendet, wie hier, mit dem Unterschied, dass „nur“ etwa 300 000 MC-Schleifen verwendet wurden. Schätzungsweise 30 % der Konfigurationen wurden akzeptiert, so dass etwa 90 000 Konfigurationen übrigbleiben. Die Entmischung ist erst nach etwa einer halben Nanosekunde in den Schnappschüssen sichtbar. Das wären aber bereits 500 000 Konfigurationen, also mehr als fünf Mal soviel (soweit sich MC- und MD-Simulationen in dieser Hinsicht überhaupt vergleichen lassen.).

Der Vergleich mit den Aceton-Wasser-Mischungen verdeutlicht die Problematik. Wie 1,4-Dioxan besitzt Aceton nur einen Wasserstoffbrückenakzeptor. Die Kirkwood-Buff-Integrale beider Systeme legen eine strukturelle Verwandtschaft in dem Sinne nahe, dass beide Mikroheterogenitäten aufweisen. In beiden Fällen können die benutzten Potentialmodelle diese Struktur nicht beschreiben. Entweder das System entmischt sich oder das Modell ist im Falle des Acetons so hydrophil aufgrund des hohen Dipolmoments, dass es praktisch keine Aggregation zeigt (WS-Modell).

Ein Problem bei der Entwicklung von Potentialmodellen für diese Art von Mischungen ist die Tatsache, dass die Phasentrennung erst nach einer vergleichsweise langen Simulationsdauer auftritt. Aufgrund dessen wird die Überprüfung des Modells sehr aufwendig.

Es stellt sich weiterhin die Frage, ob Paarwechselwirkungsmodelle Mikroheterogenitäten abbilden können. Eventuell wäre beim 1,4-Dioxan schon das 14-Site-Modell von Nagy et al. besser geeignet, was aber zu deutlich längeren Simulationsdauern führen würde. Das bewegliche Modell von Cinacchi et al. erscheint recht vielversprechend, auch in Hinblick auf die DK. Modelle, die die H-Atome explizit berücksichtigen, könnten auch mehr Einblick in die hydrophobe Hydratation gewähren, allerdings, wie schon erwähnt, zum Preis einer erheblich erhöhten Rechenzeit. Ein bewegliches Potentialmodell könnte zudem bei der Simulation von Elektrolytlösungen hilfreich sein. Das 1,4-Dioxan könnte dann sogar als zweizähliger Chelatligand vorliegen.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Systeme mit Hilfe der Molekulardynamikmethode simuliert, um deren Struktur und Dielektrizitätskonstante zu bestimmen: Formamid/Wasser und 1,4-Dioxan/Wasser. Die Lösungsmittel erwiesen sich als sehr unterschiedlich. Formamid bildet mit Wasser bekanntermaßen (s. Abschnitt 3.1.2) eine nahezu ideale Mischung, was sich in den berechneten Größen auch gezeigt hat. 1,4-Dioxan-Wasser-Mischungen dagegen entmischten sich mit beiden bekannten Potentialmodellen. Aber dieses Verhalten ist nicht unbedingt überraschend, wenn man die bisherigen experimentellen und theoretischen Arbeiten berücksichtigt. Diese weisen auf eine Mikroheterogenität hin, d. h. die 1,4-Dioxanmoleküle aggregieren zu kleinen Clustern. Dieses Phänomen ist aber mit einem starren Modell mit ausschließlich Paarwechselwirkungen schwer zu beschreiben, da sich die Moleküle, wie hier gezeigt, zu immer größeren Aggregaten zusammenfinden bis sich schließlich alle Moleküle in diesem Aggregat befinden. Ergebnisse von Cinacchi et al.[21] und auch Mazurkiewicz und Tomasik[91] deuten auf verformte Ringe hin, die aber nur mit einem flexiblen Modell beschrieben werden können. Zusätzlich wurden noch Simulationen der Aceton-Wasser-Mischung durchgeführt. In diesem System treten, wie bei den wässrigen 1,4-Dioxan-Mischungen, Mikroheterogenitäten auf, die genauso wenig mit den vorhandenen Potentialmodellen beschrieben werden konnten. Wie bei den 1,4-Dioxan-Mischungen entmischte sich das System bzw. zeigte es keine Aggregation.

Die Struktur des reinen Formamids konnte mit beiden Modellen vernünftig beschrieben werden. Der Vergleich mit den Neutronenstreudaten ergab eine sehr gute Übereinstimmung. Durch die differenzierte Betrachtung der beiden Amidwasserstoffe und mit Hilfe von Winkelverteilungen war es möglich, die Anzahl der Ringdimere zu bestimmen und die linearen Ketten als einen Teil der Gesamtstruktur zu identifizieren. Über die Ergebnisse von Elola und Ladanyi[26] hinaus gestattete die Unterscheidung der einzelnen Wasserstoffbrücken in den Paarenergieverteilungen und in den Winkelverteilungen tiefere Einblicke in die Struktur der H-Brücken. Die Winkelverteilungen wurden zudem noch in Abhängigkeit der Paarenergien aufgetragen. Mit Hilfe dieser dreidimensionale Darstellung konnten die Konformationen der verschiedenen Dimere gut charakterisiert werden. Die Analyse der Wasserstoffbrückenverteilung und der Clusterverteilung ergab, dass beide Struktureinheiten Teile eines verzweigten Netzwerks sind, das sich über das gesamte System erstreckt.

Der Vergleich beider Definitionen für die Wasserstoffbrücke zeigte, dass die energetische der speziellen Struktur des Formamids mit seinen beiden unterschiedlichen Amidwasserstoffen nicht gerecht wird.

5 Zusammenfassung

Für die Formamid/Wasser-Mischungen wurde eine sich von Wasser zum Formamid kontinuierlich ändernde Struktur gefunden. Nur die höchste und niedrigste Konzentration zeigte geringe Abweichungen. Es fanden sich auch in der Mischung Ringdimere, aber nicht nur zwischen Formamidmolekülen, sondern auch zwischen einem Wasser- und einem Formamidmolekül. Letztere sind aber vergleichsweise selten.

Das Cordeiro-Modell berücksichtigt explizit den Wasserstoff am Kohlenstoff, während das OPLS-Modell darauf verzichtet. Daher besitzt ersteres einen hydrophoben Bereich, welcher sich auf die Struktur der Umgebung um diesen Wasserstoff auswirkte. In der Mischung mit Wasser zeigte das Cordeiro-Modell etwas größere Abweichungen von einem linearen Verlauf in der mittleren Anzahl der H-Brücken als das OPLS-Modell. Außerdem bildete es mehr Ringdimere.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante gelang nicht. Allerdings zeigen die zitierten Ergebnisse anderer Arbeiten, dass durch die Einbeziehung der Polarisierbarkeit in das Potentialmodell die experimentellen Werte, zumindest für reines Formamid, gut reproduziert werden können.

Das Formamidmolekül besitzt keine strukturelle Variabilität, da die Peptidbindung die Drehung um die C–N-Achse verhindert, weswegen das starre Modell für die Struktur vernünftige Ergebnisse lieferte. Genau diese Bindung ist aber wegen des π -Elektronensystems für eine erhebliche Polarisierbarkeit verantwortlich. Beim 1,4-Dioxanmolekül ist es genau umgekehrt. Die Ladungen sitzen auf den O-Sites, die isoliert voneinander sind und daher nicht so stark polarisiert werden können. Aber der Ring bietet eine große Anzahl an Konformationen, so dass das Molekül einen, wenn auch schwachen, Dipol besitzen kann. Diese Variabilität der Molekülstruktur könnte auch für die Beschreibung der in der Literatur postulierten Mikroheterogenität notwendig sein. Beim Aceton hingegen dürfte wie beim Formamid ein flexibles Molekülmodell wenig aussichtsreich sein, da das Molekül recht starr ist. Genauso wie Formamid besitzt es aber auch ein π -Elektronensystem, das sich ebenfalls polarisieren lässt.

Die genannten Ansätze der Potentialentwicklung tragen jeweils nur gewissen intermolekularen Wechselwirkungen Rechnung, wie es sich hier am Beispiel des Aceton-Modells besonders gut gezeigt hat. Für die flüssige Phase sind aber unter Umständen noch weitere Eigenschaften der Moleküle zu berücksichtigen, z. B. die Polarisierbarkeit oder die Flexibilität des Moleküls. Durch die Anwendung statistisch-mechanischer Methoden, in dieser Arbeit die MD-Simulation, werden die Auswirkungen der berücksichtigten Wechselwirkungen auf makroskopische Eigenschaften sichtbar. Damit ist es dadurch nicht nur möglich, flüssige Systeme zu beschreiben und so Erkenntnisse über Struktur und Thermodynamik der Stoffe zu gewinnen, sondern auch zum Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen beizutragen.

A Technische Daten

A.1 Boxlängen

Tabelle A.1: Zusammenfassung der verwendeten Boxlängen. Die erste Spalte enthält die Molenbrüche für die jeweiligen Lösungsmittel, also Formamid, 1,4-Dioxan und Aceton. ρ steht für die Dichte und die Zahlen 500 und 1000 jeweils für die Anzahl der Teilchen in der Box.

LM x_{LM}	FORMAMID			1,4-DIOXAN		
	ρ (g/cm ³)[145]	Boxlänge (Å)		ρ (g/cm ³)[140]	Boxlänge (Å)	
		500	1000		500	1000
0,0	0,99705	24,66	31,07	0,99705	24,66	31,07
0,1	1,02801	25,58	32,23	1,02768	27,24	34,32
0,3	1,06825	27,28	34,37	1,04128	31,46	39,63
0,5	1,09337	28,82	36,31	1,03930	34,87	43,93
0,7	1,11106	30,22	38,08	1,03706	37,73	47,53
0,9	1,12415	31,51	39,69	1,03387	40,23	50,69
1,0	1,12984	32,11	40,45	1,03380	41,36	52,11

LM x_{LM}	ACETON		
	ρ (g/cm ³)[52]	Boxlänge (Å)	
		500	1000
0,0	0,99705	24,66	31,07
0,1	0,95940	26,71	33,65
0,3	0,89792	30,28	38,15
0,5	0,85234	33,34	42,01
0,7	0,81915	36,01	45,37
0,9	0,79418	38,38	48,35
1,0	0,78391	39,48	49,74

A.2 Modelle

A.2.1 Wasser

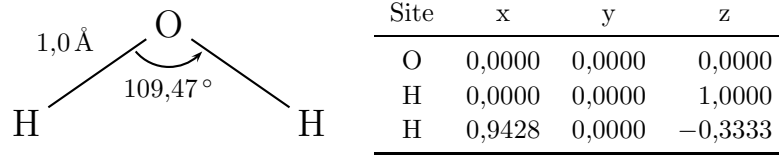


Abbildung A.1: Geometrie des Wassermodells und kartesische Koordinaten der Sites in Å.

Tabelle A.2: Potentialparameter des SPC/E-Modells für Wasser[15]. Beide Wasserstoffe haben dieselben Parameter.

Site	$q(e_0)$	$\sigma(\text{Å})$	$\varepsilon(\text{kJ/mol})$
O	-0,8476	3,1656	0,6502
H	0,4238	0,0000	0,0000

A.2.2 Formamid

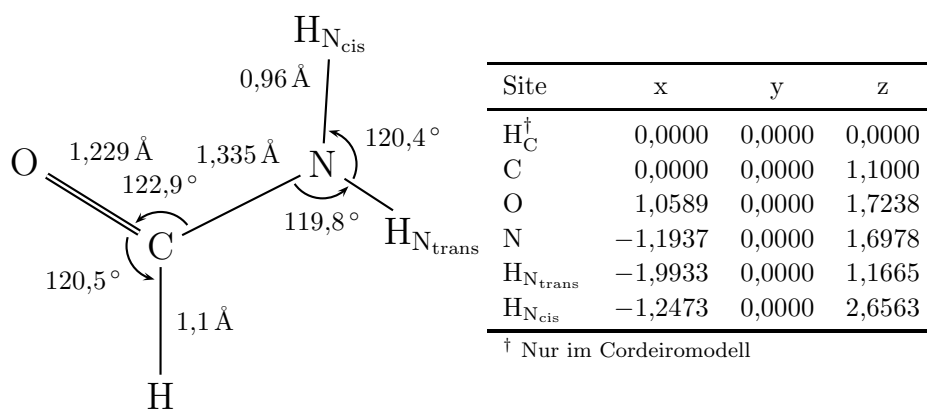
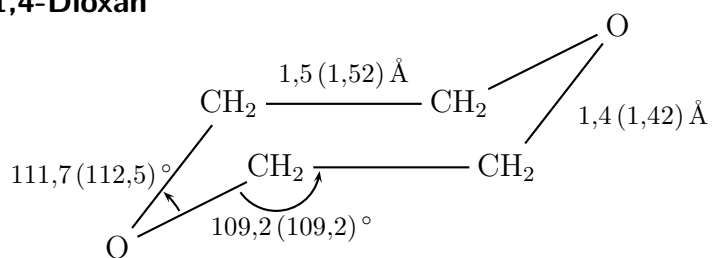


Abbildung A.2: Geometrie der Formamidmodelle. Der Abstand für die beiden Amid-Wasserstoffe zum Stickstoff ist gleich, ebenso der Winkel C–N–H. Beim OPLS-Modell gibt es das H-Atom am Carbonylkohlenstoff nicht, nur ein CH-Site an der Stelle des letzteren Atoms. Die Atome liegen alle in einer Ebene. Daneben sind die kartesischen Koordinaten in Å für die einzelnen Sites aufgeführt, welche für beide Modelle gelten.

Tabelle A.3: Potentialparameter der verwendeten Formamidmodelle.

Site	$q(e_0)$	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(\text{kJ/mol})$
OPLS ($\mu = 4,33 \text{ D}$)			
CH	0,5	3,80	0,4815
O	-0,5	2,96	0,8792
N	-0,850	3,25	0,7118
H _N	0,425	0,00	0,0000
Cordeiro ($\mu = 4,2 \text{ D}$)			
C	0,34	3,75	0,4396
O	-0,46	2,96	0,8792
H _C	0,12	2,75	0,1590
N	-0,830	3,25	0,7118
H _{Nc,t}	0,415	0,00	0,0000

A.2.3 1,4-Dioxan



Site	x	y	z
Ahn-Ercan[5]			
O	−0,8636	0,7556	0,8028
O	0,8636	−0,7556	−0,8028
Me (CH ₂)	−1,0876	0,6636	−0,6210
Me (CH ₂)	−0,5400	−0,6636	−1,1299
Me (CH ₂)	1,0876	−0,6636	0,6210
Me (CH ₂)	0,5400	0,6636	1,1299
Remerie[114]			
O	−0,4680	0,7396	1,1220
O	1,9910	1,3439	0,0000
Me (CH ₂)	0,0000	0,0000	0,0000
Me (CH ₂)	1,5230	0,0000	0,0000
Me (CH ₂)	1,5230	2,0835	1,1220
Me (CH ₂)	0,0000	2,0835	1,1220

Abbildung A.3: Geometrie des 1,4-Dioxan in Sesselkonfiguration von Ahn-Ercan[5]. In Klammern sind die Daten von Remerie[114] angegeben. Die Unterschiede sind minimal. Außerdem sind die kartesischen Koordinaten angegeben (in Å).

Tabelle A.4: Potentialparameter der verwendeten 1,4-Dioxanmodelle. Die Wasserstoffe sind mit den Kohlenstoffen zu einem Site vereint.

Site	$q(e_0)$	$\sigma(\text{\AA})$	$\varepsilon(\text{kJ/mol})$
Ahn-Ercan[5]			
O	-0,460	3,00	0,7110
Me (CH ₂)	0,230	3,80	0,4939
Remerie[114]			
O	-0,18	3,0143	0,8109
Me (CH ₂)	0,09	3,1875	1,1630

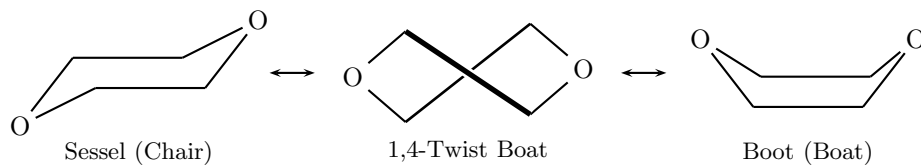


Abbildung A.4: Drei mögliche Konformationen des 1,4-Dioxans. Im Twist Boat liegt eine der beiden C–C-Bindungen im Vordergrund. Sie wird durch eine dicke Linie repräsentiert. Die Energie nimmt von links nach rechts zu. Es existieren aber noch weitere denkbare Konformationen, die aber alle energetisch über der Sessel-Konformation liegen[20].

A.2.4 Aceton

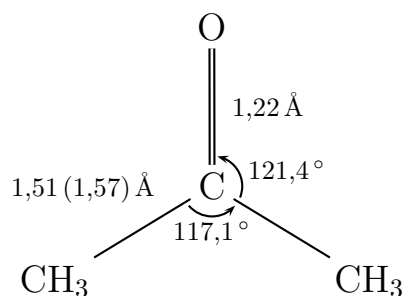


Abbildung A.5: Geometrie der Acetonmodelle. Das OPLS- und das WS-Modell besitzen dieselbe Geometrie. Das FHMK-Modell unterscheidet sich nur im Abstand der Methylgruppe vom Carbonylkohlenstoff, dessen Wert in Klammern angegeben ist.

Tabelle A.5: Potentialparameter der erwähnten Acetonmodelle und die kartesischen Koordinaten der Sites in Å. Der experimentelle Wert für das Dipolmoment beträgt 3,29 D[107].

Site	$q(e_0)$	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(\text{kJ/mol})$	x	y	z
OPLS ($\mu = 2,35 \text{ D}$)						
C	0,3	3,75	0,440	0,0	0,069	0,0
O	-0,424	2,96	0,879	0,0	1,29	0,0
CH ₃	0,062	3,91	0,670	1,286	-0,716	0,0
CH ₃	0,062	3,91	0,670	-1,286	-0,716	0,0
FHMK ($\mu = 2,70 \text{ D}$)						
C	0,566	3,75	0,439	0,0	0,086	0,0
O	-0,502	2,96	0,879	0,0	1,31	0,0
CH ₃	-0,032	3,88	0,706	1,342	-0,732	0,0
CH ₃	-0,032	3,88	0,706	-1,342	-0,732	0,0
WS ($\mu = 3,31 \text{ D}$)						
C	0,565	3,36	0,330	0,0	0,069	0,0
O	-0,565	3,10	0,560	0,0	1,29	0,0
CH ₃	0,0	3,75	0,867	1,286	-0,717	0,0
CH ₃	0,0	3,75	0,867	-1,286	-0,717	0,0

Literaturverzeichnis

- [1] http://www.ccp5.ac.uk/DL_POLY/.
- [2] <http://www.povray.org>.
- [3] <http://www.tug.org/PSTricks>.
- [4] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org>.
- [5] Ahn-Ercan, G. *Beschreibung organischer Lösungsmittelgemische und der Solvation von Ionen mit Hilfe der Monte Carlo Simulation*. Ph.D. thesis, Universität Regensburg (2004).
- [6] Ahn-Ercan, G., Krienke, H. und Schmeer, G. Structural and dielectric properties of 1,4-dioxane – water mixtures. *J. Mol. Liq.*, 129, 75–79 (2006).
- [7] Allen, M. P. und Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids* (Oxford, 1989).
- [8] Atkinson, G., Rajagopalan, S. und Atkinson, B. L. Ultrasonic absorption in aqueous binary mixtures. II. *p*-Dioxane-water at 11 and 25°C. *J. Chem. Phys.*, 72, 3511–3516 (1980).
- [9] Bakó, I. Private Mitteilung (2009). Chemical Research Center der ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest.
- [10] Bakó, I., Megyes, T., Balint, S., Chihaiia, V., Bellissent-Funel, M.-C., Krienke, H., Kopf, A. und Suh, S.-H. Hydrogen bonded network propertie in liquid formamide. *J. Chem. Phys.*, 132, 014506 (2010).
- [11] Bakó, I., Pálinkás, G., Dore, J. und Fischer, H. Investigation of liquid 1,4-dioxane: an x-ray and neutron diffraction study. *Mol. Phys*, 96, 743–747 (1999).
- [12] Bakó, I., Pálinkás, G., Dore, J. C. und Fischer, H. E. Structural studies of a water/dioxane mixture by neutron diffraction with hydrogen/deuterium substitution. *Chem. Phys. Lett.*, 303, 315–319 (1999).
- [13] Barthel, J. M. G., Krienke, H. und Kunz, W. *Physical chemistry of electrolyte solutions* (Steinkopff, Darmstadt; Springer, New York, 1998).

- [14] Bellissent-Funel, M.-C., Nasr, S. und Bosio, L. X-ray and neutron scattering studies of the temperature and pressure dependence of the structure of liquid formamide. *J. Chem. Phys.*, 106, 7913–7919 (1997).
- [15] Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R. und Straatsma, T. P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, 91(24), 6269–6271 (1987).
- [16] Berendsen, H. J. C., van der Spoel, D. und van Drunen, R. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comput. Phys. Commun.*, 91, 43–56 (1995).
- [17] Bøje, L. und Hvidt, A. Densities of aqueous mixtures of non-electrolytes. *J. Chem. Thermodynamics*, 3, 663–673 (1971).
- [18] Box, K. J., Völgyi, G., Ruiz, R., Comer, J. E., Takács-Novák, K., Bosch, E., Ráfols, C. und Rosés, M. Physicochemical properties of a new multi-component cosolvent system for the pK_a determination of poorly soluble pharmaceutical compounds. *Helv. Chim. Acta*, 90, 1538–1553 (2007).
- [19] Burk, P., Herodes, K., Koppel, W. und Koppel, I. Critical test of PM3-calculated proton affinities. *Int. J. Quant. Chem.*, 48, 633–642 (1993).
- [20] Chapman, D. M. und Hester, R. E. Ab initio conformational analysis of 1,4-dioxane. *J. Phys. Chem. A*, 101, 3382–3387 (1997).
- [21] Cinacchi, G., Ingrosso, F. und Tani, A. Solvation dynamics by computer simulation: Coumarin C153 in 1,4-dioxane. *J. Phys. Chem. B*, 110, 13633–13641 (2006).
- [22] Cordeiro, J. M. M. C—H \cdots O and N—H \cdots O hydrogen bonds in liquid amides investigated by Monte Carlo simulation. *Int. J. Quant. Chem.*, 65, 709–717 (1997).
- [23] Cordeiro, M. A. M., Santana, W. P., Cusinato, R. und Cordeiro, J. M. M. Monte Carlo investigations of intermolecular interactions in water-amide mixtures. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 759, 159–164 (2006).
- [24] DeSando, R. J. und Brown, G. H. An x-ray study of formamide and solutions of potassium iodide in formamide. *J. Phys. Chem.*, 72, 1088–1091 (1968).
- [25] Drakenberg, T. und Forsén, S. The barrier to internal rotation of amides. I. Formamide. *J. Phys. Chem.*, 74, 1–7 (1970).
- [26] Elola, M. D. und Ladanyi, B. M. Computational study of structural and dynamical properties of formamide–water mixtures. *J. Chem. Phys.*, 125, 184506 (2006).
- [27] Engdahl, A., Nelander, B. und Åstrand, P.-O. Complex formation between water and formamide. *J. Chem. Phys.*, 99, 4894–4907 (1993).

- [28] Essex, J. W. und Jorgensen, W. L. Dielectric constants of formamide and dimethylformamide via computer simulation. *J. Phys. Chem.*, 99, 17956–17962 (1995).
- [29] Ewald, P. P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Phys.*, 64, 253–287 (1921).
- [30] Faurskov Nielsen, O., Lund, P.-A. und Praestgaard, E. Hydrogen bonding in liquid formamide. A low frequency Raman study. *J. Chem. Phys.*, 77, 3878–3883 (1982).
- [31] Ferrario, M., Haughney, M., McDonald, I. R. und Klein, M. L. Molecular-dynamics simulation of aqueous mixtures: Methanol, acetone, and ammonia. *J. Chem. Phys.*, 93, 5156–5166 (1990).
- [32] Finney, J. L. Water? What’s so special about it? *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, 359, 1145–1165 (2004).
- [33] Fischer, R. *Beschreibung organischer Lösungsmittel und der Solvation von Ionen mit Hilfe der Monte-Carlo Simulation*. Ph.D. thesis, Universität Regensburg (1998).
- [34] Flükiger, P., Lüthi, H. P., Portman, S. und Weber, J. MOLEKEL 4.1 (2000–2001). Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland).
- [35] Frank, H. S. und Evans, M. W. Free volume and entropy in condensed systems. III. Mixed liquids. *J. Chem. Phys.*, 13, 507–532 (1945).
- [36] Frenkel, D. und Smit, B. *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, 2002).
- [37] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J. und Fox, D. J. Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

- [38] Gao, J., Pavelites, J. J. und Habibollahzadeh, D. Simulation of liquid amides using a polarizable intermolecular potential function. *J. Phys. Chem.*, 100(7), 2689–2697 (1996).
- [39] García, B., Alcalde, R., Leal, J. M. und Matos, J. S. Solute–solvent interactions in amide–water mixed solvents. *J. Phys. Chem. B*, 101, 7991–7997 (1997).
- [40] Garg, S. K. und Smyth, C. P. Microwave absorption and molecular structure in liquids. LXVI. The dielectric relaxation of the water–dioxane system and the structure of water. *J. Chem. Phys.*, 43, 2959–2965 (1965).
- [41] Geerlings, J. D., Varma, C. A. G. O. und van Hemert, M. C. Molecular dynamics studies of a dipole in liquid dioxanes. *J. Phys. Chem. B*, 104(1), 56–64 (2000).
- [42] Goates, J. R. und Sullivan, R. J. Thermodynamic properties of the system water–*p*-dioxane. *J. Phys. Chem.*, 62, 188–190 (1958).
- [43] Gordy, W. The infrared absorption spectra of dioxane–water mixtures. *J. Chem. Phys.*, 4, 769–771 (1936).
- [44] Gray, C. G. und Gubbins, K. E. *Theory of molecular fluids Volume 1: Fundamentals* (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- [45] Gubskaya, A. V. und Kusalik, P. G. The total molecular dipole moment for liquid water. *J. Chem. Phys.*, 117(11), 5290–5302 (2002).
- [46] Guillot, B. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *J. Mol. Liq.*, 101(1–3), 219–260 (2002).
- [47] Hansen, J.-P. und McDonald, I. R. *Theory of simple liquids* (Academic Press, 2006).
- [48] Higgins, J. S. und Benoît, H. C. *Polymers and Neutron Scattering* (Clarendon Press, Oxford, 1994).
- [49] Hinton, J. F. und Ladner, K. H. NMR studies of the structure of aqueous amide solutions. *J. Magn. Reson.*, 6, 586–599 (1972).
- [50] Hirayama, F., Lawson, C. W. und Lipsky, S. Fluorescence of *p*-dioxane. *J. Phys. Chem.*, 74, 2411–2413 (1970).
- [51] Hirota, E., Sugisaki, R., Nielsen, C. J. und Sørensen, G. O. Molecular structure and internal motion from microwave spectrum of formamide. *J. Mol. Spectrosc.*, 49, 251–267 (1974).
- [52] Iglesias, M., Orge, B. und Tojo, J. Refractive indices, densities and excess properties on mixing of the systems acetone + methanol + water and acetone + methanol + 1-butanol at 298.15 K. *Fluid Phase Equil.*, 126, 203–223 (1996).

- [53] Inglese, A., Ferino, I., Marongiu, B., Solinas, V. und Torrazza, S. Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures. Excess enthalpies of water + cyclic ether mixtures at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 65, 169–177 (1983).
- [54] Jan, N. Large lattice random site percolation. *Physica A*, 266, 72–75 (1999).
- [55] Jelinska-Kazimierczuk, M. und Szydlowski, J. Physicochemical properties of solutions of amides in H₂O and in D₂O. *J. Solution Chem.*, 30, 623–640 (2001).
- [56] Jensen, F. *Introduction to computational chemistry* (John Wiley & Sons, 1999).
- [57] Jorgensen, W. L., Briggs, J. M. und Contreras, M. L. Relative partition coefficients for organic solutes from fluid simulations. *J. Phys. Chem.*, 94, 1683–1686 (1990).
- [58] Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W. und Klein, M. L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.*, 79(2), 926–935 (1983).
- [59] Jorgensen, W. L. und Swenson, C. J. Optimized intermolecular potential functions for amides and peptides. Hydration of amides. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1489–1496 (1985).
- [60] Jorgensen, W. L. und Swenson, C. J. Optimized intermolecular potential functions for amides and peptides. Structure and properties of liquid amides. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 569–578 (1985).
- [61] Jouyban, A., Majidi, M.-R., Jalilzadeh, H. und Asadpour-Zeynali, K. Modelling drug solubility in water–cosolvent mixtures using an artificial neural network. *Il Farmaco*, 59, 505–512 (2004).
- [62] Kamei, H. Nuclear magnetic double-resonance study of the hindered internal rotation in formamide. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2269–2273 (1968).
- [63] Kamogawa, K. und Kitagawa, T. Evidence for direct intermolecular interactions as an origin of the hydration shifts of the C-H stretching vibrations: 1,4-dioxane/water system. *Chem. Phys. Lett.*, 179, 271–276 (1991).
- [64] Kessler, Y. M., Emelin, V. P., Tolubeev, Y. S., Truskov, O. V. und Lapschin, R. M. The dielectric constant and the structure of a water–formamide mixture: Method and results. *J. Struct. Chem.*, 13, 196–201 (1972). Übersetzung von Zhurnal Strukturnoi Khimii, Vol. 13, No. 2, S. 210–216, März–April 1972.
- [65] Kessler, Y. M., Mishustin, A. I., Yastremskii, P. S., Verstakov, E. S. und Emelin, V. P. Spin-lattice relaxation and structure of mixtures of water and formamide and its derivatives. *J. Struct. Chem.*, 16, 113–114 (1975).

- [66] Khanarian, G. und Kent, L. Kerr effect in water+dioxane solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 77, 495–501 (1981).
- [67] Kolhapurkar, R., Dagade, D., Patil, K. und Kaulgud, M. Studies of electrical moment and thermodynamic properties of water in organic solvents at 298.15 K. *J. Mol. Liq.*, 136, 169–176 (2007).
- [68] Kopf, A. und Krienke, H. Molecular dynamics simulation of aqueous 1,4-dioxane mixtures. Eingereicht.
- [69] Krienke, H., Ahn-Ercan, G. und Barthel, J. Alkali metal halide solutions in 1,4-dioxane/water mixtures. A Monte Carlo simulation study. *J. Mol. Liq.*, 109(2), 115–124 (2004).
- [70] Krienke, H., Fischer, R. und Barthel, J. Ion solvation in nonaqueous solvents on the born-oppenheimer level. *J. Mol. Liq.*, 98–99, 329–354 (2002).
- [71] Kurland, R. J. und Wilson, Jr., E. Bright. Microwave spectrum, structure, dipole moment, and quadrupole coupling constants of formamide. *J. Chem. Phys.*, 27, 585–590 (1957).
- [72] Kálmán, E., Serke, I., Pálinkás, G., Zeidler, M. D., Wiesmann, F. J., Bertagnolli, H. und Chieux, P. The molecular structure and hydrogen bond geometry in liquid formamide: Electron, neutron and x-ray diffraction studies. *Z. Naturforsch.*, 38a, 231–236 (1983).
- [73] Lazaridis, T. Solvent reorganization energy and entropy in hydrophobic hydration. *J. Phys. Chem. B*, 104, 4964–4979 (2000).
- [74] Lazaridis, T. und Paulaitis, M. E. Entropy of hydrophobic hydration: A new statistical mechanical formulation. *J. Phys. Chem.*, 96, 3847–3855 (1992).
- [75] de Leeuw, S. W., Perram, J. W. und Smith, E. R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 373, 27–56 (1980).
- [76] de Leeuw, S. W., Perram, J. W. und Smith, E. R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. II. Equivalence of boundary conditions. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 373, 57–66 (1980).
- [77] de Leeuw, S. W., Perram, J. W. und Smith, E. R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. III. Further theory and applications. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 388, 177–193 (1983).
- [78] de Leeuw, S. W., Perram, J. W. und Smith, E. R. Computer simulation of the static dielectric constant of systems with permanent electric dipoles. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 37, 245–270 (1986).

- [79] Lei, Y., Li, H., Pan, H. und Han, S. Structures and hydrogen bonding analysis of *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylformamide–water mixtures by molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. A*, 107, 1574–1583 (2003).
- [80] Liu, T., Li, H., Huang, M.-B., Duan, Y. und Wang, Z.-X. Two-way effects between hydrogen bond and intramolecular resonance effect: An *ab initio* study on complexes of formamide and its derivatives with water. *J. Phys. Chem. A*, 112, 5436–5447 (2008).
- [81] Lovas, F. J., Suenram, R. D., Fraser, G. T., Gillies, C. W. und Zozom, J. The microwave spectrum of formamide–water and formamide–methanol complexes. *J. Chem. Phys.*, 88, 722–729 (1988).
- [82] Ludwig, R., Weinhold, F. und Farrar, T. C. Experimental and theoretical studies of hydrogen bonding in neat liquid formamide. *J. Chem. Phys.*, 102, 5118–5125 (1995).
- [83] Luhmer, M., Stien, M.-L. und Reisse, J. Relative polarity of 1,3-dioxane and 1,4-dioxane studied by the reaction field theory and via computer simulations. *Heterocycles*, 37, 1041–1051 (1994).
- [84] Malcolm, G. N. und Rowlinson, J. S. The thermodynamic properties of aqueous solutions of polyethylene glycol, polypropylene glycol and dioxane. *Trans. Faraday Soc.*, 53, 921–931 (1957).
- [85] Marchese, F. T., Mehrotra, P. K. und Beveridge, D. L. Monte Carlo study of the aqueous hydration of formamide at 25°C. *J. Phys. Chem.*, 88, 5692–5702 (1984).
- [86] Marcus, Y. *Solvent Mixtures* (Marcel Dekker, 2002).
- [87] Mashimo, S., Miura, N., Umehara, T., Yagihara, S. und Higasi, K. The structure of water and methanol in *p*-dioxane as determined by microwave dielectric spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 96, 6358–6361 (1992).
- [88] Matsuo, S., Mizuguchi, Y., Tanaka, Y., Kubota, H. und Yamamoto, R. Volumetric properties of mixtures of 1,4-dioxane and water at high pressures. *Int. J. Thermophys.*, 17, 441–454 (1996).
- [89] Matteoli, E. und Lepori, L. Solute-solute interactions in water. ii. an analysis through the kirkwood-buff integrals for 14 organic solvents. *J. Chem. Phys.*, 80, 2856–2863 (1984).
- [90] Matyash, I. V., Toryanik, A. I. und Kisel'nik, V. V. Spin-lattice relaxation and structure of mixtures of water and formamide and its derivatives. *J. Struct. Chem.*, 8, 371–375 (1967).

- [91] Mazurkiewicz, J. und Tomasik, P. Why 1,4-dioxane is a water-structure breaker. *J. Mol. Liq.*, 126, 111–116 (2006).
- [92] McLain, S. E., Soper, A. K. und Luzar, A. Investigations on the structure of dimethyl sulfoxide and acetone in aqueous solution. *J. Chem. Phys.*, 127, 174515 (2007).
- [93] Migron, Y. und Marcus, Y. Polarity and hydrogen-bonding ability of some binary aqueous-organic mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87, 1339–1343 (1991).
- [94] Mitchell, J. B. O. und Price, S. L. On the relative strengths of amide-amide and amide-water hydrogen bonds. *Chem. Phys. Lett.*, 180, 517–523 (1991).
- [95] Miyake, M., Kaji, O., Nakagawa, N. und Suzuki, T. Structural analysis of liquid formamide. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 81, 277–281 (1985).
- [96] Mizuno, K., Imafuji, S., Fujiwara, T., Ohta, T. und Tamiya, Y. Hydration of the CH groups in 1,4-dioxane probed by NMR and IR: Contribution of blue-shifting $\text{CH} \cdots \text{OH}_2$ hydrogen bonds. *J. Phys. Chem. B*, 107, 3972–3978 (2003).
- [97] Moriyoshi, T. und Nakagawa, M. Compressions of aqueous binary mixtures containing amides and carbamic-acid derivatives at 298.15 K and 101.3 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, 21, 73–79 (1989).
- [98] Nagy, P. I., Völgyi, G. und Takács-Novák, K. Monte Carlo structure simulations for aqueous 1,4-dioxane solutions. *J. Phys. Chem. B*, 112, 2085–2094 (2008).
- [99] Narten, A. H. X-ray diffraction study of liquid neopentane in the temperature range -17 to 150°C . *J. Chem. Phys.*, 70, 299–304 (1979).
- [100] Neumann, M. Dipole moment fluctuation formulas in computer simulations of polar systems. *Mol. Phys*, 50, 841–858 (1983).
- [101] Ohtaki, H., Funaki, A., Rode, B. M. und Reibnegger, G. J. The structure of liquid formamide studied by means of x-ray diffraction and *ab initio* LCGO-MO-SCF calculations. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 56, 2116–2121 (1983).
- [102] Ohtaki, H. und Itoh, S. Has liquid formamide a linear-chain structure or a ring-dimer structure? *Z. Naturforsch.*, 40a, 1351–1352 (1985).
- [103] Ohtaki, H., Katayama, N., Ozutsumi, K. und Radnai, T. The structure of liquid formamide studied by means of X-ray diffraction and NMR at high temperatures and high pressures. *J. Mol. Liq.*, 88, 109–120 (2000).
- [104] Opalka, D. *Berechnung von strukturellen und dynamischen Eigenschaften wässriger Elektrolyt mit Hilfe der Molekulardynamiksimulation*. Master’s thesis, Universität Regensburg (2006).

- [105] Ou, M.-C. und Chu, S.-Y. Protonation sites and rotational barriers calculation for formamide and thioformamide. *J. Phys. Chem.*, 99, 556–562 (1995).
- [106] Pchelkin, V. N. und Toryanik, A. I. Monte Carlo investigation of the hydration of 1,4-dioxane in the chair and boat configuration. *J. Struct. Chem.*, 32, 227–235 (1991).
- [107] Perera, A. und Sokolić, F. Modeling nonionic aqueous solutions: The acetone-water mixture. *J. Chem. Phys.*, 121, 11272–11282 (2004).
- [108] Puhovski, Y. P. und Rode, B. M. Molecular dynamics simulations of aqueous formamide solution. 1. Structure of binary mixtures. *J. Phys. Chem.*, 99, 1566–1576 (1995).
- [109] Puhovski, Y. P. und Rode, B. M. Molecular dynamics solution of aqueous formamide solution. II. Dynamics of solvent molecules. *J. Chem. Phys.*, 102, 2920–2927 (1995).
- [110] Puhovski, Y. P. und Rode, B. M. Structure and dynamics of liquid formamide. *Chem. Phys.*, 190, 61–82 (1995).
- [111] Puhovski, Y. P., Safonova, L. P. und Rode, B. M. Molecular dynamic simulations of a liquid formamide and *N, N*-dimethylformamide with new quantum mechanical potential. *J. Mol. Liq.*, 103–104, 15–31 (2003).
- [112] Pullman, A., Berthod, H., Giessner-Prettre, C., Hinton, J. F. und Harpool, D. Hydrogen bonding in pure and aqueous formamide. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3991–3994 (1978).
- [113] Radnai, T., Megyes, T., Bakó, I., Kosztolányi, T., Pálincás, G. und Ohtaki, H. Structure and dynamics of liquid formamide at high pressure and high temperature: comparison of x-ray diffraction and molecular dynamics results. *J. Mol. Liq.*, 110, 123–132 (2004).
- [114] Remerie, K., Engberts, J. B. F. N. und van Gunsteren, W. F. A molecular dynamics computer simulation study of the temperature dependence of hydration of 1,4-dioxane and 1,3-dioxane. *Chem. Phys.*, 101, 27–44 (1986).
- [115] Remerie, K., van Gunsteren, W. F. und Engberts, J. B. F. N. Molecular dynamics computer simulation as a tool for the analysis of solvation. A study of dilute aqueous solutions of 1,4-dioxane and 1,3-dioxane. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 104, 79–89 (1985).
- [116] Remerie, K., van Gunsteren, W. F., Postma, J. P. M., Berendsen, H. J. C. und Engberts, J. B. F. N. Molecular dynamics computer simulation of the hydration of two simple organic solutes. *Mol. Phys.*, 53, 1517–1526 (1984).

- [117] Richardi, J., Krienke, H. und Fries, P. H. Dielectric constants of liquid formamide, N-methylformamide and dimethylformamide via molecular Ornstein-Zernike theory. *Chem. Phys. Lett.*, 273(3–4), 115–121 (1997).
- [118] Rohdewald, P. und Moldner, M. Dielectric constants of amide–water systems. *J. Phys. Chem.*, 77, 373–377 (1973).
- [119] Roy, M. N. und Sinha, B. Viscous synergy and isentropic compressibility of some monoalkanols and cyclic ethers in water at 298.15 K. *J. Mol. Liq.*, 133, 89–99 (2007).
- [120] Ryckaert, J.-P., Ciccotti, G. und Berendsen, H. J. C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of *n*-alkanes. *J. Comput. Phys.*, 23, 327–341 (1977).
- [121] Räsänen, M. A matrix infrared study of association of formamide. *J. Mol. Struct.*, 102, 235–242 (1983).
- [122] Sagarik, K. P. und Ahlrichs, R. A test particle model potential for formamide and molecular dynamics simulations of the liquid. *J. Chem. Phys.*, 86, 5117–5126 (1987).
- [123] Sakai, D., Matsuda, Y., Hachiya, M., Mori, M., Fujii, A. und Mikami, N. Size-selected infrared predissociation spectroscopy of neutral and cationic formamide–water clusters: Stepwise growth of hydrated structures and intracuster hydrogen transfer induced by vacuum-ultraviolet photoionization. *J. Phys. Chem. A*, 112, 6840–6849 (2008).
- [124] Sakurai, M. Partial molar volumes for 1,4-dioxane + water. *J. Chem. Eng. Data*, 37, 492–496 (1992).
- [125] Satija, S. K. und Wang, C. H. Light scattering studies of molecular motion of liquid 1,4-dioxane. *Chem. Phys. Lett.*, 46, 352–355 (1977).
- [126] Schoester, P. C., Zeidler, M. D., Radnai, T. und Bopp, P. A. Comparison of the structure of liquid amides as determined by diffraction experiments and molecular dynamics simulations. *Z. Naturforsch.*, 50a, 38–50 (1995).
- [127] Schrödle, S. *Effects of non-ionic surfactants and related compounds on the cooperative and molecular dynamics of their aqueous solutions*. Ph.D. thesis, Universität Regensburg (2005).
- [128] Schrödle, S., Hefter, G. und Buchner, R. Dielectric spectroscopy of hydrogen bond dynamics and microheterogeneity of water+dioxane mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 111, 5946–5955 (2007).
- [129] Sears, V. F. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, 3, 26–37 (1992).

- [130] Sharp, K. A. und Madan, B. Hydrophobic effect, water structure, and heat capacity changes. *J. Phys. Chem. B*, 101, 4343–4348 (1997).
- [131] Siegbahn, H., Asplund, L., Kelfve, P., Hamrin, K., Karlsson, L. und Siegbahn, K. ESCA applied to liquids. II. Valence and core electron spectra of formamide. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 5, 1059–1079 (1974).
- [132] Soper, A. K. The excluded volume effect in confined fluids and liquid mixtures. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9, 2399–2410 (1997).
- [133] Stauffer, D. und Aharony, A. *Introduction to percolation theory* (Taylor and Francis, 1994).
- [134] Stoer, J. *Numerische Mathematik 1* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1993).
- [135] Stone, A. J. *The Theory of intermolecular forces* (Clarendon Press, Oxford, 2000).
- [136] Takamuku, T., Nakamizu, A., Tabata, M., Yoshida, K., Yamaguchi, T. und Otomo, T. Large-angle x-ray scattering, small-angle neutron scattering, and NMR relaxation studies on mixing states of 1,4-dioxane-water, 1,3-dioxane-water, and tetrahydrofuran-water mixtures. *J. Mol. Liq.*, 103–104, 143–159 (2003).
- [137] Takamuku, T., Yamaguchi, A., Tabata, M., Nishi, N., Yoshida, K., Wakita, H. und Yamaguchi, T. Structure and dynamics of 1,4-dioxane-water binary solutions studied by x-ray diffraction, mass spectrometry, and NMR relaxation. *J. Mol. Liq.*, 83, 163–177 (1999).
- [138] Tominaga, Y. und Takeuchi, S. M. Dynamical structure of water in dioxane aqueous solution by low-frequency Raman scattering. *J. Chem. Phys.*, 104, 7377–7381 (1996).
- [139] Tran, V. und Schwartz, B. J. Role of nonpolar forces in aqueous solvation: Computer simulation study of solvation dynamics in water following changes in solute size, shape, and charge. *J. Phys. Chem. B*, 103, 5570–5580 (1999).
- [140] Tôrres, R. B., Marchiore, A. C. M. und Volpe, P. L. O. Volumetric properties of binary mixtures of (water + organic solvents) at temperatures between $T = 288.15$ K and $T = 303.15$ K and $p = 0.1$ MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, 38, 526–541 (2006).
- [141] Uosaki, Y., Iwama, F. und Moriyoshi, T. Compressions of (water + formamide or *N,N*-dimethylformamide) at pressures up to 150 MPa and at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 24, 797–808 (1992).
- [142] Vaisman, I. I. und Berkowitz, M. L. Local structural order and molecular associations in water-DMSO mixtures. Molecular dynamics study. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 7889–7896 (1992).

- [143] Venables, D. S. und Schmuttenmaer, C. A. Spectroscopy and dynamics of mixtures of water with acetone, acetonitrile, and methanol. *J. Chem. Phys.*, 113(24), 11222–11236 (2000).
- [144] Verlet, L. Computer ‘experiments’ on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, 165, 201–214 (1968).
- [145] de Visser, C., Heuvelsland, W. J. M., Dunn, L. A. und Somsen, G. Some properties of binary aqueous liquid mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 74, 1159–1169 (1978).
- [146] Wang, X.-C., Facelli, J. C. und Simons, J. Ab initio study of the internal rotation barrier of formamide and the formamide-H₂O complex. *Int. J. Quant. Chem.*, 45, 123–132 (1993).
- [147] Weerasinghe, S. und Smith, P. E. Kirkwood–buff derived force field for mixtures of acetone and water. *J. Chem. Phys.*, 118, 10663–10670 (2003).
- [148] Wiesmann, F.-J., Zeidler, M. D., Bertagnolli, H. und Chieux, P. A neutron diffraction study of liquid formamide. *Mol. Phys.*, 57, 275–285 (1986).
- [149] Wikfeldt, K. T., Leetmaa, M., Ljungberg, M. P., Nilsson, A. und Pettersson, L. G. M. On the range of water structure models compatible with x-ray and neutron diffraction data. *J. Phys. Chem. B*, 113, 6246–6255 (2009).
- [150] Wu, Y. G., Tabata, M. und Takamuku, T. A local solvent structure study on 1,4-dioxane-water binary mixtures by total isotropic rayleigh light scattering method. *J. Mol. Liq.*, 94, 273–282 (2001).
- [151] Yang, C., Li, W. und Wu, C. Laser light-scattering study of solution dynamics of water/cycloether mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 108, 11866–11870 (2004).
- [152] Zaichikov, A. M. Thermochemical study of the ternary system water–formamide–dimethylacetamide. *Russ. J. General Chem.*, 71, 162–167 (2001).
- [153] Zoidis, E., Yarwood, J., Tassaing, T., Danten, Y. und Besnard, M. Vibrational spectroscopic studies on the state of aggregation of water in carbon tetrachloride, in dioxane and in the mixed solvents. *J. Mol. Liq.*, 64, 197–210 (1995).
- [154] Zoranić, L., Mazighi, R., Sokolić, F. und Perera, A. On the micro-heterogeneity in neat and aqueous amides: A molecular dynamics study. *J. Phys. Chem. C*, 111, 15586–15595 (2007).

Epilog

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Hartmut Krienke möchte ich im Besonderen für seine große Geduld und für die vielen Freiheiten, die er mir gelassen hat, danken. Prof. Dr. Georg Schmeer gebührt ein Dankeschön für interessante Gespräche und Gedankenanstöße. Außerdem vielen Dank an Prof. Dr. Hubert Motschmann und Prof. Dr. Ruth Gschwind für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bzw. des Posten des Drittprüfers.

Der Ungarn Connection, Imre Bakó, Szabolcs Balint und Tünde Megyes, möchte ich für die Programme und die hilfreichen Tipps danken.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Kollegen und Freunden, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Als erstes wäre Alexander Maurer zu nennen, als Kollege/Mitstreiter/Freund für Diskussionen aller Art und moralische Unterstützung. Dann Gudrun Ahn-Ercan, von der ich einiges lernen konnte, und Daniel Opalka für die Einführung in `dl-poly` und ins Kickern. Außerdem Edith Schnell und Christian Blattner für den Ausgleich zum Arbeitsalltag am Institut und natürlich Thomas Starke, der Computerversteher. Sowie Susi Meißner, Stefan Stiletto und Dominique Föger für ihren Beistand. Bedanken möchte ich mich außerdem bei Irmi Späth, der guten Seele der Arbeitsgruppe.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich die ganze Zeit bedingungslos unterstützt haben.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe eines Promotionsberaters oder anderer Personen in Anspruch genommen. Niemand hat von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.